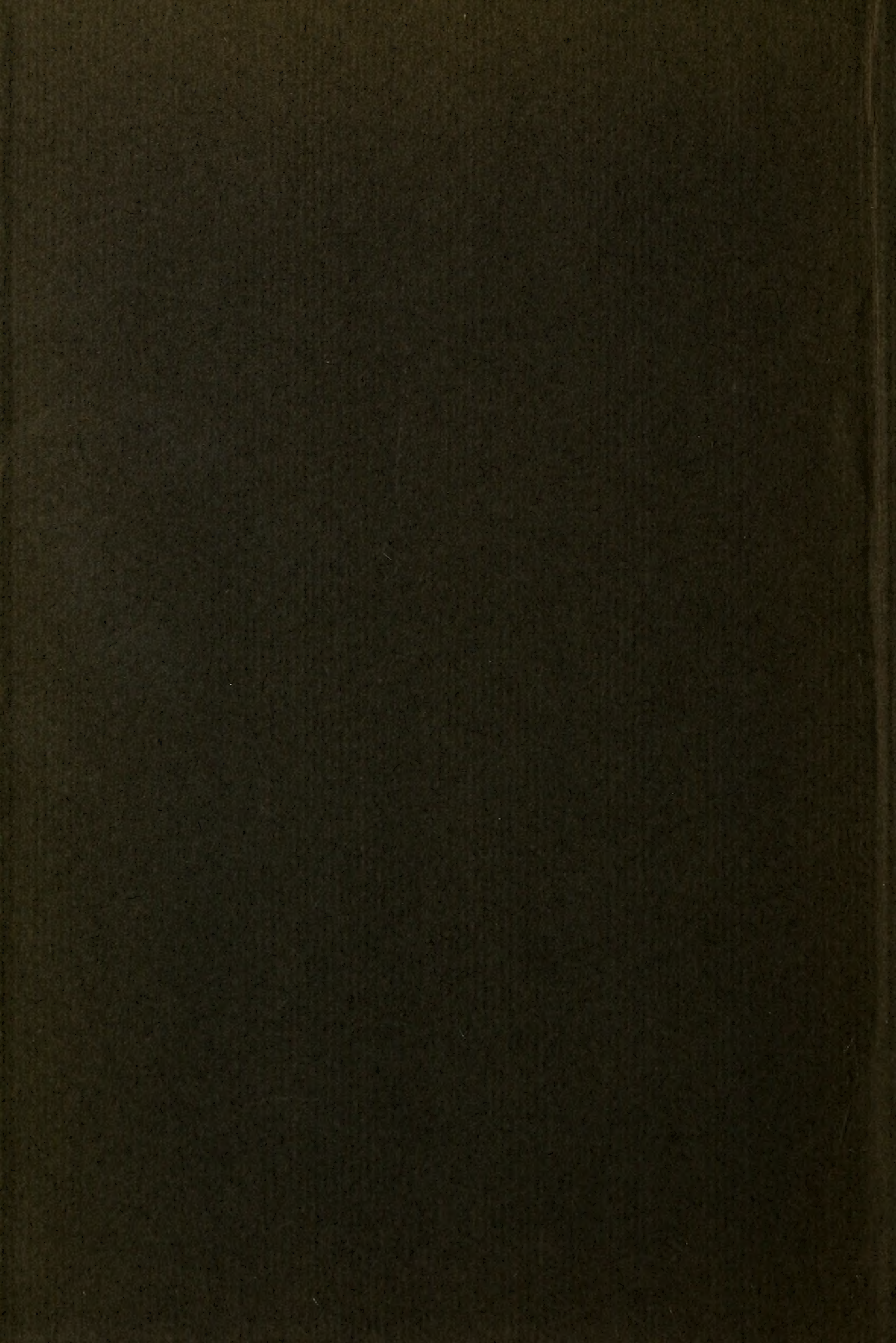
BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON





BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON

BEARBEITET VON

H. ALTENBURG-BASEL, I. BANG-LUND, K. BARTELT-PEKING, FR. BAUM-BERLIN, C. BRAHM-BERLIN, W. CRAMER-EDINBURGH, K. DIETERICH-HELFENBERG, R. DITMAR-GRAZ, M. DOHRN-BERLIN, H. EINBECK-BERLIN, H. EULER-STOCKHOLM, E. ST. FAUST-WÜRZBURG, C. FUNK-BERLIN, O. v. FÜRTH-WIEN, O. GERNGROSS-BERLIN, V. GRAFE-WIEN, J. HELLE-BERLIN, O. HESSE-FEUERBACH, K. KAUTZSCH-BERLIN, FR. KNOOP-FREIBURG I. B., R. KOBERT-ROSTOCK, J. LUNDBERG-STOCKHOLM, O. NEUBAUER-MÜNCHEN, C. NEUBERG-BERLIN, M. NIERENSTEIN-BRISTOL, O. A. OESTERLE-BERN, TH. B. OSBORNE-NEW HAVEN, CONNECT., L. PINCUSSOHN-BERLIN, H. PRINGSHEIM-BERLIN, K. RASKE-BERLIN, B. v. REINBOLD-KOLOZSVÁR, BR. REWALD-BERLIN, A. ROLLETT-BERLIN, P. RONA-BERLIN, H. RUPE-BASEL, FR. SAMUELY-FREIBURG I. B., H. SCHEIBLER-BERLIN, J. SCHMID-BRESLAU, J. SCHMIDT-STUTTGART, E. SCHMITZ-FRANKFURT A. M., M. SIEGFRIED-LEIPZIG, E. STRAUSS-FRANKFURT A. M., A. THIELE-BERLIN, G. TRIER-ZÜRICH, W. WEICHARDT-ERLANGEN, R. WILLSTÄTTER-ZÜRICH, A. WINDAUS-FREIBURG I. B., E. WINTERSTEIN-ZÜRICH, ED. WITTE-BERLIN, G. ZEMPLÉN-SELMECZBÁNYA, E. ZUNZ-BRÜSSEL

HERAUSGEGEBEN VON

PROFESSOR **DR. EMIL ABDERHALDEN**

DIREKTOR DES PHYSIOLOG. INSTITUTES DER TIERÄRZTLICHEN HOCHSCHULE IN BERLIN

II. BAND

GUMMISUBSTANZEN. HEMICELLULOSEN. PFLANZENSCHLEIME. PEKTINSTOFFE. HUMINSUBSTANZEN. STÄRKE. DEXTRINE. INULINE. CELLULOSEN. GLYKOGEN. DIE EINFACHEN ZUCKERARTEN. STICKSTOFFHALTIGE KOHLENHYDRATE. CYKLOSEN. GLUCOSIDE.





BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1911

Inhaltsverzeichnis.

Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Pektinstoffe, Huminsubstanzen.

Von

Viktor Grafe-Wien.

Die Cellulosine.[1]

Diese Bezeichnung rührt von A. Tschirch[2]) her: „Es dürfte sich empfehlen, die meisten gemischten Kohlehydrate, Anhydride oder Äther, welche in der Form von Membranen sich finden oder aus pflanzlichen Membranen hervorgehen, und die bei der Hydrolyse einen oder mehrere Zucker (Hexose, Pentose, Galaktose, Arabinose, Mannose, Maltose usw.) liefern. also Hexosane, Pentosane, Galaktane, Arabane, Mannane, Maltosane oder ähnliche Äther enthalten, unter einer Gruppenbezeichnung zu vereinigen, und da sie in irgendeiner Beziehung zur Cellulose stehen, als Cellulosine zu bezeichnen.

Hierher gehören die Reservecellulosen der Samen, das Lichenin, die Schleime der Schleimmembranen, der Schleimzellen, Schleimepidermen und Schleimendospermen (Malvaceen, Kakao, Linum, Cydonia, Trigonella) und der Traganth, die Intercellularsubstanzschleime der Algen, die Gelose, die Pektine und die Gummata (Arabin, Metarabin, Bassorin)“[3]).

A. Die Gummisubstanzen.

Definition: Gummi und Schleime sind Bestandteile und Spaltungsprodukte der verschiedensten animalischen Gewebe und bei Pflanzen Absonderungsprodukte meist älterer, kranker oder verwundeter Zellpartien. Dem Pflanzengummi kommt physiologische Bedeutung als Wund- und Verschlußsekret für den produzierenden Organismus zu, für die Technik bilden die Gummiarten einen wichtigen Rohstoff. Auch das tierische Gummi (s. d.) soll für viele physiologische Prozesse große Bedeutung besitzen. Sie sind Kohlehydrate oder stehen zu denselben in enger Beziehung.

Einteilung: Die Begriffe „Schleim“ und „Gummi“ werden im allgemeinen homonym gebraucht. Eine strenge Unterscheidung ist auch nicht durchführbar. Immerhin dürfte es sich empfehlen[4]), den Ausdruck Gummi übereinstimmend mit dem allgemeinen Sprachgebrauch für die klebrigen, fadenziehenden Kohlehydrate zu reservieren; als Schleim werden demgemäß

---

[1]) Die große Unsicherheit unserer Kenntnisse in bezug auf die hier behandelten Substanzen hat den Autor bewogen, die verschiedenartigen Ergebnisse und Anschauungen, auch wenn sie miteinander völlig im Widerspruche standen, mit möglichster Vollständigkeit aneinanderzureihen.

[2]) A. Tschirch, Handb. d. Pharmakognosie. Leipzig 1909 (spezieller Teil).

[3]) Handbücher, welche diesen Stoffen ausführliche Behandlung zuteil werden lassen: F. Czapek, Biochemie der Pflanzen. 2 Bde. Jena 1905. — H. Euler, Grundlagen u. Ergebnisse der Pflanzenchemie. 2 Bde. Braunschweig 1908. — E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten. 3. Aufl. Braunschweig 1904. — F. Lafar, Handb. d. Techn. Mykologie. 5 Bde. Jena 1904/05. — J. Moeller u. H. Thoms, Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie. Leipzig 1908. — B. Tollens, Kurzes Handb. d. Kohlehydrate. 2. Aufl. Breslau 1898. — F. Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. I. Bd. u. Suppl. Hamburg u. Leipzig 1893/1901. — J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 2. Aufl. 2 Bde. Leipzig 1900.

[4]) W. Ruhland, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **24**, Heft 7 [1906].

die übrigen, nicht fadenziehenden, aber stark in Wasser quellenden membranartigen Stoffe und die eiweißähnlichen Mucine usw. zu bezeichnen sein. Zumeist gehören diese Verbindungen zu den Kohlehydraten und sind, soweit die derzeitigen chemischen Erfahrungen ein Urteil gestatten, hochmolekulare Verbindungen verschiedener Kohlehydrate, in deren Molekül wohl öfters andere Gruppen eingetreten sind[1]). Sehr häufig ist es der Fall, daß sowohl im Tierkörper als im Pflanzenorganismus Glykoproteide als Schleimsubstanzen auftreten. Solche, dem tierischen Mucin ähnliche Verbindungen wurden als Stoffwechselprodukte vieler Bakterien (s. d.) und bei höheren Pflanzen im wässerigen Auszuge der Yamswurzel (*Dioscorea japonica*) gefunden[2]).

Die Gummen

wurden früher nach ihrem Verhalten zu Wasser eingeteilt, in welchem die einen leicht löslich sind (**Arabin**), andere schwer (**Bassorin**), die dritten schließlich unlöslich (**Cerasin**.) Diese Einteilung ist aber nicht als eine nach chemischen Individuen, sondern nach Typen aufzufassen, da alle drei Typen als Gemenge von allerdings ähnlich gearteten Verbindungen betrachtet werden müssen. Wiesner[3]) führt folgende Einteilung durch:

1. **Arabinreiche:** Der Hauptmasse nach aus „Arabin“ (s. unten) bestehend. Cerasin und Bassorin kommen darin nicht, oder doch nur in kleinen Mengen vor (Akaziengummi, Feronia, Anacardium).

2. **Cerasinreiche:** Wechselnde Gemenge von „Cerasin“ und „Arabin“. (Amygdaleen-Kirsch-Pflaumen, -Aprikosen-Mandelgummi).

3. **Bassorinhaltige:** Gemenge von „Bassorin“ und einer arabinartigen Gummiart (Traganth, Kutera-Bassora-Cocos-Chagual-Moringagummi).

4. **Cerasin- und Bassorinhaltige:** Gemenge von Cerasin und Bassorin (Cochlospermum gossypium).

Eine rationellere, auf die Hydrolysenprodukte sich stützende Einteilung kann erst getroffen werden, sobald diese besser bekannt geworden sind. Einen bemerkenswerten Beginn nach dieser Richtung verdanken wir P. Lémeland[4]), welcher unterscheidet:

1. Gummen, welche mehr Arabane als Galaktane enthalten und aus denen nur l-Arabinose isoliert werden konnte.

2. Gummen, welche mehr Galaktane als Arabane enthalten und aus denen nur d-Galaktose isoliert werden konnte.

Von ersteren wurden das Gummi von Mangifera indica, Aprikosen, Pflaumen, das Gezireh-, Kordofan- und Brasilgummi, von letzteren das von Cochlospermum gossypium D. C. und Feronia elephantum Corr. untersucht.

Die gebräuchlichste Charakterisierung ist heute die nach der Provenienz.

Nach mikrochemischen Reaktionen lassen sich die Gummiarten in zwei Gruppen bringen[5]): **Echtes Gummi** welches den Farbstoffen gegenüber sich so verhält wie Pektinschleime und **Mischgummi,** welches außerdem Cellulose enthält. Erstere, die pektoseartigen Gummen (das der Cycadeen, Cerasus, Amygdalus, Prunus, Acacia, Gummi von Astragalus gummifer), werden durch Rutheniumrot[6]) (ammoniakalisches Rutheniumsesquichlorid), einem brillanten roten Farbstoff, der in Wasser, konz. KCl-Lösung, Alaunlösung löslich, dagegen Glycerin, Alkohol, Eugenol unlöslich ist, gefärbt, nicht dagegen die Mischgummen und die celluloseartigen Schleime, ebensowenig Callose und calloseartige Schleime. Zu den echten Gummiarten gehört das Gummi von Aprikose, Pfirsich, Kirsche, Weinstock, Linde, Ailantus, das Gummi arabicum und verschiedener anderer Akazien. Zum Mischgummi ist Traganth zu zählen, welcher sich sowohl mit Rutheniumrot als mit Cellulosereagenzien färbt. Auch die Gerinnungsmittel und der Grad der Gerinnung geben Anhaltspunkte. Alaun, der sehr gut das Gummi der Rosaceen oder von Astragalus gummifer härtet, bringt nicht den Schleim des Leines und der Linde zur Gerinnung. Das Millonsche Reagens färbt die Gummiarten ähnlich wie Eiweißkörper.

---

[1]) W. Pfeffer, Pflanzenphysiologie **1**, 476. 2. Aufl. Leipzig 1897.
[2]) Ishii, Landw. Versuchsstationen **45**, 354 [1895].
[3]) J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. II. Aufl. 2 Bde. Leipzig 1900.
[4]) P. Lémeland, Contribution à l'étude de quelques échantillons de gomme. Paris 1905.
[5]) E. Straßburger, Das botanische Praktikum. Jena 1902. S. 597.
[6]) L. Mangin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 653 [1893]. — O. Richter, Zeitschr. f. wissensch. Mikr. **22**, 390 [1905]. — K. Boresch, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **117**, 32 [1908]. — F. Tobler, Zeitschr. f. wissensch. Mikr. **23**, 182 [1906].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Gummen bestehen der Hauptmasse nach aus Pentosanen oder diesen und Galaktanen, andererseits Substanzen, die bei der Hydrolyse Kohlehydratsäuren liefern. Im reinsten Zustande farblose, amorphe, selten optisch anisotrope Massen, die Lösungen stets optisch aktiv, nach der Natur der Gummi links- oder rechtsdrehend; schwach saure Reaktion. Schon 52 proz. Alkohol löst kein Gummi, sondern fällt mit Salzsäure angesäuerte Gummilösungen als dichten weißen Niederschlag. Unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Alle „arabin"reichen Gummen lösen sich in 60 proz. Chloralhydrat leicht und unverändert auf (arabisches Gummi). Alle enthalten[1]) wechselnde Mengen Aschensubstanzen 0,3—4,8%, hauptsächlich deshalb, weil die natürlichen Gummen als schwache Säuren in Form ihrer K, Ca und Mg-Verbindungen vorhanden sind. Ferner Gerbstoffe und meist reduzierenden Zucker, die sich durch adstringierenden, resp. süßen Geschmack und die entsprechenden Reaktionen zu erkennen geben. Ferner Stickstoffverbindungen, darunter namentlich oxydierende und amylolytische Enzyme (s. unten). Von NaOH werden alle Gummen gelöst, basisches Pb-Acetat fällt Gummilösungen, nicht aber neutrales. Produkte der Hydrolyse sind meist Arabinose und Galaktose, beim Chagualgummi Xylose und i-Galaktose[2]). Holzgummi liefert keine Arabinose, sondern die isomere Xylose. In vereinzelten Fällen tritt in Gummen auch Mannose auf; im Traganth neben Arabinose und Xylose noch Fucose[3]). Die Gegenwart von Pentosanen kann durch die Tollenssche Phloroglucinprobe, die blauviolette Farbenreaktion mit salzsaurem Orcin konstatiert werden. Die zweite Reihe von Hydrolysenprodukten sind die sog. Gummisäuren[4]), isomere Stoffe nach der Formel $C_{23}H_{38}O_{22}$, optisch aktive, starke Säuren, die durch sehr konz. Alkohol aus wässeriger Lösung gefällt werden. Von O'Sullivan aus arabischem und Geddagummi isoliert. Die Gummen bestehen aus ätherartigen Verbindungen, zu Glykosen und Gummisäuren hydrolysierbar, Glykosidogummisäuren $C_{23}H_{38-2n}O_{22-n} \cdot n\, C_{12}H_{20}O_{10} \cdot p\, C_{10}H_{16}O_8$. Bei je einer Gummisorte ist n eine konstante, p eine variable Zahl, das n einer Geddagummisorte jedoch nicht immer gleich dem einer andern. Die Geddinsäure aus Geddagummi dreht sehr stark nach rechts, die Isogeddinsäure aus arabischem Gummi ist inaktiv. Die Glykosidogummisäuren geben bei durchgreifender Hydrolyse Galaktose, Arabinose und Geddinsäure. Werden die Arabinan-Galaktangummisäuren einer schonenden Hydrolyse mit sehr verdünnter Schwefelsäure unterworfen, so werden sie durch Aufnahme von Wasser einerseits zu Molekülen Arabinon $C_{10}H_{18}O_9$, andererseits zu einer n-Galaktangummisäure gespalten. Diese, von der jede Gummisorte bloß je eine liefert, ist der verdünnten Schwefelsäure gegenüber sehr resistent und wird erst nach mehrstündigem Erhitzen zu Galaktose und Geddin- resp. Isogeddinsäure gespalten. Das **Arabinon** (Arabiose) führt die Formel $C_{10}H_{18}O_9$, steht demnach zur Arabinose in demselben Verhältnis wie Maltose zu Dextrose, wie überhaupt der ganze verwickelte Prozeß der Gummihydrolyse mit dem Stärkeabbau durch Diastase Ähnlichkeit besitzt. Nach der Gleichung

$$C_{10}H_{18}O_9 + H_2O = 2\, C_5H_{10}O_5$$

kann sie unmittelbar in zwei Moleküle l-Arabinose zerfallen. $[\alpha]_D = +202°$. 100 T. Arabinon scheiden so viel Kupferoxydul aus Fehlingscher Lösung ab wie 58,8 T. Dextrose. Die Arabiose (die Bezeichnung Arabinon stammt von O'Sullivan[5]) verbleibt beim Eindunsten ihrer Lösung im Vakuum und bei vorsichtigem Trocknen unter 180° als süße, amorphe, glasige, sehr hygroskopische, leicht in Holzgeist, etwas in Alkohol und gar nicht in Äther lösliche Masse zurück.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen[6]) führten für Gummi arabicum zum Werte 2000. Aus der Messung des osmotischen Druckes ergibt sich 2400[7]). Damit stimmen die chemischen Untersuchungen O'Sullivans gut überein, welcher bei dem von ihm stu-

---

[1]) S. Zeisel in Wiesners Rohstoffe des Pflanzenreiches: Chemische Charakteristik und Konstitution der Gummiarten.

[2]) Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, II, 1571 [1898].

[3]) Widtsoe u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, I, 132 [1900].

[4]) O'Sullivan, Journ. Chem. Soc. **45**, I, 41 [1884]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, Ref. 170 [1884]; Chem. Centralbl. **1890**, I, 584; **1892**, I, 137; Chem. News **64**, 271 [1891]; Journ. Chem. Soc. **1891**, I, 1029; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 370 [1892]; Proc. Chem. Soc. **17**, 156 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 196.

[5]) O'Sullivan, Chem. News. **61**, 23 [1890].

[6]) Gladstone u. Hibbert, Chem. News **59**, 277 [1889].

[7]) Lineburger, Amer. Journ. of Sc. **3**, 426 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 493, 799 [1892].

dierten arabischen Gummi zur Formel $(C_{10}H_{16}O_8)_2\ (C_{12}H_{20}O_{10})_4\ C_{23}H_{30}O_{18} = C_{91}H_{142}O_{74}$ gelangte, deren Molekularwert 2418 sehr gut mit den physikalisch gefundenen übereinstimmt.

Durch Behandeln mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) in der Wärme gehen die Gummiarten in die Oxydationsprodukte ihrer Hydrolysate über, von denen die Schleimsäure $(CHOH)_4 \cdot (COOH)_2$, entstanden durch das Zwischenglied der Galaktose, das bestbekannte ist. Jene Gummisorten, welche relativ wenig (bis 21%) Schleimsäure liefern, sind rechtsdrehend[1]), welche mehr geben, linksdrehend). Manche Gummiarten liefern außerordentlich viel Schleimsäure bei Behandlung mit HNO_3, nach Kiliani[2]) 38%. Die Mengen der erhaltenen Schleimsäure und der vorhanden gewesenen Galaktose verhalten sich wie 75 : 100. Nach Claesson geben jene Gummiarten, welche wenig oder gar keine Schleimsäure liefern, bei der Hydrolyse größere Mengen Arabinose.

Beim Kochen mit 12% HCl entsteht durch das Zwischenglied der Arabinose (beim Xylan der Xylose) Furfurol, welches sich nach dem Neutralisieren des Destillates durch die Rotfärbung mit Anilinacetat nachweisen läßt $C_5H_{10}O_5 = C_5H_4O_2 + 3\,H_2O$. Es kann auch quantitativ bestimmt und mittels eines empirisch festgestellten Faktors auch auf Arabinose oder Xylose umgerechnet werden[3]). So ergab sich z. B. aus arabischem Gummi 27,9% (Günther), aus Kirschgummi 45,6% (Chalmot) und 59,05% (Flint und Tollens), aus Traganthgummi 37,28% Arabinose. Der nämlichen Reaktion wie die Arabinose selbst kann man auch ihre Hydrazone[4]) unterwerfen und diese unmittelbar zur Gewinnung des Furols verwenden. Man pflegt letzteres in Form seiner Verbindung mit Ammoniak, Phenylhydrazin, Pyrogallol, Phloroglucin, Semioxamazid[5]) $\begin{matrix} CO-NH-NH_2 \\ | \\ CO-NH_2 \end{matrix}$, Barbitursäure[6]) usw. zur Abscheidung zu bringen und dann entweder durch Titration oder gravimetrisch zu bestimmen.

Gummiarten von vollkommener Farblosigkeit kommen nicht vor. Die besten Sorten von Akaziengummi zeigen einen ganz leicht gelben Stich, meist schwankt die Farbe zwischen Blaßgelb und Bräunlichrot. Chagualgummi und Feroniagummi sind zumeist schön topasgelb, manche Sorten von Mesquitegummi tief zirkonrot, das von Moringa pterygosperma braunschwarz. Über die Natur dieser Farbstoffe ist nichts Sicheres bekannt, manche von ihnen färben sich bei Behandlung mit HCl oder H_2SO_4 auffallend violettrot, während durch KOH die Farbe nicht verändert wird. Bei tief gefärbten Gummiarten, welche aus Bestandteilen zusammengesetzt sind, die sich in Wasser leicht lösen und solchen, die in Wasser schwer oder unlöslich sind, läßt sich der lösliche Anteil mit weingelber Farbe ausziehen, während die in Wasser bloß gequollene Masse gefärbt (rötlich bis bräunlich) zurückbleibt. Der Strich der Gummen ist meistens weiß, auch wenn sie ziemlich intensiv gefärbt sind, nur die ganz dunklen zeigen leicht bräunlichen Strich. Alle Gummiarten sind geruchlos, von schleimigem Geschmack, spröde, leicht zu pulverisieren, hygroskopisch; nur der Traganth als Übergang zu den Schleimen zähe, leicht schneidbar und schwer pulverisierbar.

Durch Dialyse der mit Essigsäure (besser als mit HCl) angesäuerten und filtrierten Gummilösungen kann man die eigentlichen Gummistoffe aus den Naturprodukten isolieren, den innerhalb der Dialysiermembran zurückgebliebenen Anteil mit Alkohol bei Gegenwart von etwas Säure fraktioniert fällen[7]). Säure- und salzfreie Gummilösungen werden nämlich durch Alkohol sehr unvollkommen, mitunter auch gar nicht gefällt. Aschenanteile findet man im Dialysat, Stickstoffverbindungen, ein Teil der Farbstoffe bleiben in den ersten Fällungen zurück, Zucker, Gerbstoffe, ein anderer Teil der Farbstoffe geht in die alkoholische Mutterlauge.

---

[1]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 34 [1882]. — Tollens, Landw. Versuchsstationen **39**, 416 [1891].

[2]) Maumené, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 138 [1893]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 35 [1882].

[3]) Günther u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 175 [1890]. — De Chalmot u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 695 [1891]. — Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3019 [1891]. — Günther, de Chalmot u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3575 [1891]. — Mann, Krüger u. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **9**, 1 [1896]. — Flint u. Tollens, Landw. Versuchsstationen **42**, 384 [1893]. — Hotter, Chem.-Ztg. **17**, 1743 [1893]. — Councler, Chem.-Ztg. **18**, 51 [1894]; **19**, 1233 [1895]; **21**, 2 [1897]. — Welbel u. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **16**, 283 [1895].

[4]) Votoček, Chem.-Ztg. **26**, Ref. 141 [1902]; Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **27**, 662 [1902/3].

[5]) Kerp u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 591 [1897].

[6]) Jäger u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4440 [1902].

[7]) Béchamp, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 586 [1892].

Das etwa auf diese Weise gewonnene[1]) „**Arabin**" (Arabinsäure) ist, wie schon erwähnt, ein Gemenge von Glykosido-Gummisäuren[2]), reagiert gegen Lackmus sauer (daher die saure Reaktion natürlicher Gummilösungen, wo die Glykosido-Gummisäuren allerdings teilweise neutralisiert vorkommen), seine Säurenatur wurde schon früh erkannt[3]). Die Menge der durch Hydrolyse erhältlichen Arabinose und Galaktose variiert nicht bloß bei verschiedenen Gummisorten, sondern auch bei ein und derselben je nach der Provenienz innerhalb recht weiter Grenzen. Reinste Arabinsäure gibt nach Scheibler bloß ca. 80% ihres Gewichtes an Zucker. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure, aus deren Menge sich, da konstant 100 Gewichtsteile Galaktose rund 75 T. Schleimsäure geben, annähernd die Menge Galaktose berechnen läßt, welche bei vollständiger Hydrolyse aus dem Gummi entstanden wäre. Beim Kochen mit HCl entsteht neben Furfurol aus der Galaktose Lävulinsäure, Ameisensäure und huminähnliche Substanzen. Neben Schleimsäure findet man als Oxydationsprodukte mit HNO_3 noch Oxalsäure, Mannozuckersäure, Trioxyglutarsäure, Arabonsäure und Galaktansäure, in vereinzelten Fällen auch Zuckersäure.

Neubauers „**Arabinsäure**" aus arabischem Gummi ist nach O'Sullivan, wie bereits ausgeführt, ein Gemenge verschiedener Glykosido-Gummisäuren; im Geddagummi sind es Arabinose- und Galaktoseester isomerer Geddinsäuren $C_{23}H_{38}O_{22}$, im Traganth Xylanester von Bassorinsäuren. Sie bildet, an K, Ca, Mg gebunden, den Hauptbestandteil des aus der Rinde verschiedener Akazienarten ausfließenden sog. arabischen Gummi (s. diesen) und des Prunoideengummi[4]). Nach Neubauer[5]) und Scheibler[6]) kommt ihr die Formel $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$ zu, während ihre Zusammensetzung nach O'Sullivan dem Werte $C_{91}H_{142}O_{74}$ (s. oben) entspricht. Es ist eine weiße, glasige, amorphe, in Wasser nur langsam aufquellende Masse, fast neutral, vielleicht infolge Lactonbildung. Feucht löst sie sich leicht in Wasser, reagiert sauer, zersetzt Carbonate, ist durch Alkohol nur in Säuregegenwart fällbar. Wenn man die wässerige Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und diese durch Wasser wieder in Lösung bringt, dann über Ätzkalk verdunsten läßt, so scheidet sich die Arabinsäure krystallinisch in spießigen, mikroskopischen Nadeln aus[7]). Auf über 100° erwärmt gibt sie ein Molekül H_2O ab und verwandelt sich in unlösliches Metarabin $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$, das in Wasser aufquillt und in konz. H_2SO_4 unlöslich ist. Auch beim vorsichtigen Vermischen der gesättigten Arabinsäurelösung mit konz. H_2SO_4 ist es erhältlich. Mit Alkalien erwärmt und neutralisiert, kann man daraus durch Alkohol lösliche Arabinsäure wieder zurückgewinnen. Das Drehungsvermögen der reinen Säure beträgt[8]) $[\alpha]_D = -35$ bis $-36°$, aber es wurden von anderen Beobachtern wesentlich niedrigere und höhere Werte festgestellt und sogar der Sinn der Drehung entgegengesetzt gefunden. Das soll durch die wechselnden Mengen der Galaktose und Arabinose liefernden Gruppen bedingt sein[9]), wodurch auch die Schwankungen in den optischen Eigenschaften natürlicher Gummilösungen erklärt wären; die Größe der Drehung[10]) hängt mit der Menge der bei der Hydrolyse abgespaltenen Araban- und Galaktangruppen, deren Verhältnis von 3 : 1 bis 5 : 1 wechselt, zusammen. Die Verbrennungswärme der Arabinsäure beträgt[11]) bei konstantem Volumen 4004 Cal. für 1 g und 1369,4 Cal. für 1 g-Mol., bei konstantem Druck und die Bildungswärme ist 517,6 Cal. Bei längerem Erwärmen der Lösung auf 100° tritt Zersetzung ein, die Linksdrehung wird schwächer, geht schließlich in Rechtsdrehung über, der saure Charakter nimmt zu, es bildet sich ein reduzierender, unvergärbarer Zucker[12]), es treten größere Mengen Furol auf. Die Kalischmelze liefert CO_2,

---

[1]) Neubauer, Journ. f. prakt. Chemie **62**, 193 [1854]. — Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 58 [1868]; **6**, 612 [1873].

[2]) S. Zeisel in Wiesners „Rohstoffe des Pflanzenreiches" **1**, 61.

[3]) C. Neubauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 105 [1857]; Journ. f. prakt. Chemie **62**, 193 [1854].

[4]) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **28**, 173 [1825]. — Frémy, Annales de Chim. et de Phys. [3] **24**, 5 [1848]. — Hoffmeister, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **16**, 239 [1898].

[5]) Neubauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 105 [1857].

[6]) Scheibler, Zeitschr. d. Vereins f. d. Zuckerind. **23**, 288 [1873].

[7]) Rümpler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3475 [1900].

[8]) Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **51**, 255 [1860].

[9]) Guichard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 19 [1893].

[10]) Votoček u. Sebor, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **24**, 1 [1899/1900].

[11]) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **6**, 334 [1890].

[12]) Munk, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 357 [1877].

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Protocatechusäure[1]), trockene Destillation mit CaO viel Aceton und etwas Furanderivate[2]). Chloreinwirkung läßt d-Galaktonsäure, schließlich CO_2 und Humusstoffe entstehen[3]), Jod ergibt Jodwasserstoff und Jodoform[4]). Salpetersäure oxydiert zu Schleimsäure[5]), Zuckersäure, d-Weinsäure, Oxalsäure[6]), auf dem Umwege über ein primäres Polymerisationsprodukt, das der weiteren oxydativen Einwirkung leichter zugänglich ist als die Arabinsäure[7]). Beim Hydrolysieren mit verdünnten Säuren entsteht hauptsächlich Arabinose, in der Mutterlauge bleibt eine durch Bleiessig und alkoholisches Barythydrat fällbare Säure und eine gärungsfähige sirupöse Zuckerart, Galaktose, zurück, aus der mit HNO_3 Schleimsäure entsteht[8]), und zwar geben jene Arabinsäuren, die bei der Oxydation viel Schleimsäure liefern, hauptsächlich Galaktose. Arabinose und Galaktose sind die Endprodukte des von O'Sullivan studierten, komplizierten und noch recht ungeklärten Vorganges, der je nach der Gummiart in verschiedener Weise verläuft.

Das aus Gummi arabicum dargestellte Arabin stellt eine weiße, amorphe, glasartige, durchsichtige Masse dar, welche im lufttrocknen Zustand die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5 + 2\,H_2O$, bei 100° getrocknet $C_6H_{10}O_5 + \frac{1}{2}\,H_2O$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$ besitzt[9]). Bei 130—150° wird das Arabin wasserfrei. Das feuchte, ungetrocknete Arabin löst sich leicht in H_2O, dagegen quillt das getrocknete darin nur gallertartig auf. Nach Zusatz von etwas Kalkwasser oder Alkalihydroxyd löst sich auch das getrocknete Arabin leicht wieder in Wasser auf. Die wässerige Lösung des reinen, ungetrockneten Arabins wird durch Alkohol nicht gefällt, erst auf Zusatz von etwas Stärke oder Salzlösung tritt Fällung ein. Die wässerige Arabinlösung dreht nach links, jedoch scheinen auch wechselnde Mengen einer rechtsdrehenden Modifikation vorhanden zu sein. Es rötet Lackmuspapier, mit Basen verbindet es sich zu Salzen, von denen die der Alkalien und alkalischen Erden wasserlöslich sind. Fehlingsche Lösung wird durch Arabin nicht reduziert, Bleizucker fällt nicht, wohl aber Bleiessig. Eisenchlorid, Borax bilden steife Gallerten, Jodlösung ruft nur gelbe oder braune Färbung hervor. Wird Gummi arabicum längere Zeit auf 130—150° erhitzt, verliert es seine Löslichkeit in Wasser und quillt dann nur darin auf. Scheidet man aus derartigem Gummi das Arabin aus, so erhält man dasselbe als voluminöse, froschlaichartige, sauer reagierende Masse, die sich auch in feuchtem Zustand nicht in H_2O löst, sondern darin nur aufquillt. Das Arabin hat sich in das sog. **Metarabin (Metarabinsäure, Metagummisäure, Cerasin**[10]), **Cerasinsäure)** umgewandelt. Beim Lösen in Kalkwasser oder Natronlauge geht das Metarabin wieder in gewöhnliches Arabin über. Metarabin scheidet sich auch aus beim Übergießen von konz. Gummilösung mit konz. H_2SO_4, oder wenn man 25 g arabischen Gummi mit 50 ccm starkem Alkohol, 10 ccm H_2O und 5 ccm H_2SO_4 durch 24 Stunden in Berührung läßt. Rechtsdrehendes Arabin läßt sich aus Sennaraygummi, Gedda und anderen rechtsdrehenden Gummisorten darstellen. Nach Städeler[11]) soll ein mit dem Arabin identischer Körper auch im Tierreich vorkommen. Rauchende $HNO_3 + H_2SO_4$ liefert verpuffende Nitrate[12]). Mit Essigsäureanhydrid entsteht Tetra- und Pentacetylarabin $C_{12}H_{16}(CH_3CO)_4O_{10}$ und $C_{12}H_{15}(CH_3CO)_5O_{10}$ [$= C_{12}H_{16}O_6(CH_3COO)_4$] und $C_{12}H_{15}O_5(CH_3COO)_5$] unter Annahme der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{10}$ für Arabin[13]). Fermente wie Zymase und Diastase sind ohne Einwirkung, Magensaft bildet Glykosen[14]), indem

---

[1]) Gottlieb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 122 [1844]. — Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 76 [1866].

[2]) Frémy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 281 [1835].

[3]) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 96 [1862].

[4]) Millon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **31**, 828 [1850].

[5]) Guérin-Varry, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **4**, 255 [1832]. — Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 4 [1860]. — Sickel, Zeitschr. d. Vereins f. d. Zuckerind. **23**, 591 [1873].

[6]) Béchamp, Chem.-Ztg. **16**, 1279 [1892]. — Guichard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 19 [1893].

[7]) Maumené, Chem.-Ztg. **17**, 134 [1893].

[8]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2304 [1880]; **15**, 34 [1882]. — Claësson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1270 [1881].

[9]) Die folgenden Daten sind entnommen: E. Schmidt, Lehrb. d. pharmaz. Chemie II. 4. Aufl. Braunschweig 1901.

[10]) Gelis, Journ. f. prakt. Chemie **71**, 378 [1857]. — Masing, Archiv d. Pharmazie [3] **15**, 216 [1838]; Jahresber. d. Chemie **1879**, 905.

[11]) J. Möller u. H. Thoms, Enzyklopädie der Pharmazie.

[12]) Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **51**, 265 [1860].

[13]) Schützenberger u. Naudin, Bulletin de la Soc. chim. [2] **12**, 107, 204 [1869].

[14]) Fudakowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1074 [1878].

mindestens die Hälfte des gebotenen Gummi hydrolysiert wird. Mit der Arabinsäure identisch ist die aus dem Rübenmarke durch Alkalien gewinnbare Metapektinsäure[1]).

In der Runkelrübe findet sich das Arabin $C_{10}H_{18}O_9$ (?) als Metarabinsäure größtenteils oder ganz in unlöslicher Form, die bei entsprechender Behandlung (s. unten) in Arabin übergeht. In den Maikäfern, Seidenraupen, in der Leber und den Kiemen des Flußkrebses hat Staedeler[2]) ein arabinsäureähnliches Gummi entdeckt. Reines Arabin läßt sich nur aus Runkelrüben darstellen, denn arabisches Gummi ist ein wechselndes Gemenge von mindestens zwei Gummiarten, einer links- und einer rechtsdrehenden. Erstere geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Arabin über, letztere liefert einen sirupförmigen Zucker. Im Gummi arabicum ist mehr rechtsdrehendes Gummi vorhanden, während in der Runkelrübe das linksdrehende Gummi weitaus überwiegt.

Zur Darstellung der Arabinsäure aus Rüben wird Rübenbrei mehrfach abgepreßt und mit 85 proz. Alkohol mehrere Stunden verrührt, die abgepreßte Masse in siedendes Wasser eingetragen, Ätzkalk zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt und längere Zeit am Wasserbad gekocht, wobei sich die Arabinsäure löst. Es wird filtriert, Kohlensäure eingeleitet, eingedampft. Das Filtrat mit CH_3COOH oder HCl angesäuert, mit Alkohol gefällt und zur Reinigung wiederholt in H_2O gelöst und mit Alkohol wieder gefällt; die konz. wässerige Lösung in hohem Zylinder mit wenig Alkohol mehrere Wochen stehen gelassen, wobei die Mineralstoffe sich absetzen, deren Filtrat sofort reine Arabinsäure gibt[3]). Oder man fällt die kalkhaltige Lösung mit Oxalsäure, deren Filtrat mit Alkohol, verrührt den Niederschlag mit abs. Alkohol, dann mit Äther, saugt nach mehrstündigem Stehen ab und trocknet im Vakuum über $CaCl_2$, zuletzt bei 100°[4]). Arabinsäure geht aus den Rüben zuweilen in den Zuckersaft über, passiert die ganze Zuckerbereitung, gelangt in die Melasse und in den Melassenkalk[5]). Arabin ist amorph. Verbrennungswärme für 1 g = 4,004 Cal. Bei der trocknen Destillation von arabischem Gummi mit Kalk wird Aceton und wenig Metaceton[6]) erhalten. Beim Schmelzen mit Kali werden dieselben Produkte gebildet wie aus Rohrzucker[7]), daneben auch noch Bernsteinsäure[8]). Auf Zusatz von wenig $CuSO_4$ und überschüssiger NaOH gibt Gummilösung nicht wie Dextrin eine klare blaue Flüssigkeit, sondern einen blauen gallertartigen Niederschlag von arabinsaurem Kupfer, der sich beim Kochen nicht verändert; gegen Kupferacetat verhält es sich wie Dextrin, von dem es sich auch durch sein Verhalten gegen Bleiessig und Bleizucker unterscheidet. Es hält Niederschläge oder fein verteilte Körper anhaltend in Suspension und läßt sie durch das Filter laufen. Versetzt man eine Gummilösung mit Bleiacetat und dann mit Schwefelammon, so erhält man eine undurchsichtige schwarze Flüssigkeit, die sich nicht absetzt und schwarz durch das Filter geht (Anwendung zur Tintendarstellung). Die Krystallisation leicht löslicher Körper wird durch Gummi verhindert oder mindestens verzögert. Das Rübenarabin ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -98{,}5°$[9]). Arabin verliert bei 150° nichts an Gewicht. Durch Neutralisation der Arabinsäure mit Kalk oder Baryt entstehen Salze $C_{89}H_{142}O_{74} \cdot CaO$, resp. $C_{89}H_{142}O_{74} \cdot BaO$[10]). Beim Kochen dieser Arabinsäure mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt eine allmähliche Spaltung unter Bildung von isomeren Arabinosen und verschiedenen Arabinosesäuren. Zunächst entsteht α-Arabinose und α-Arabinosesäure. Letztere zerfällt weiter in α- oder β-Arabinose und β Arabinosesäure. Aus dieser entstehen dann noch Arabinosen $C_6H_{12}O_6$ (?) und Säuren $C_{71}H_{112}O_{59}$, $C_{41}H_{68}O_{37}$, $C_{35}H_{58}O_{32}$, $C_{29}H_{48}O_{27}$, $C_{23}H_{38}O_{22}$[11]).

Aus Geddagummi durch Fraktionieren der mit HCl angesäuerten wässerigen Lösung geht Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta-Nonarabinantrigalaktangeddasäure hervor: 1 (2, 3, 4, 5, 7, 9) $C_{10}H_{16}O_8 \cdot 3\,C_{12} \cdot H_{20}O_{10} \cdot C_{23}H_{32}O_{19}$. Alle diese sind rechtsdrehend, zer-

---

[1]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 58, 108 [1868]; **6**, 612 [1873].

[2]) Staedeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 26 [1859].

[3]) Scheibler, Zeitschr. d. Vereins f. d. Zuckerind. **23**, 288 [1873].

[4]) Votoček u. Sebor, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **24**, 1 [1899/1900].

[5]) Bodenberg u. Pauly, Zeitschr. d. Vereins f. d. Zuckerind. **27**, 965 [1877]. — O. v. Lippmann, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **18**, 33 [1880].

[6]) Beilstein, Handb. d. organ. Chemie **1**, 1101. — Frémy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 281 [1835].

[7]) Gottlieb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 122 [1844].

[8]) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 76 [1866].

[9]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 59 [1868].

[10]) Nach Votoček u. Sebor (Chem. Centralbl. **1899**, II, 1622) ist in der Zuckerrübe ein Gemenge neutraler Substanzen vorhanden, die Hydrolyse ergibt keine Säuren, die Salze sind als Alkoholate anzusprechen.

[11]) O'Sullivan, Journ. Chem. Soc. **45**, 54 [1884].

fallen bei der Hydrolyse in Arabinose, Galaktose, Geddinosäuren, Trigalaktangeddasäure. Letztere liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure. Von den anhängenden Mineralsubstanzen läßt sich das Arabin nur schwer befreien. Ob das in zahlreichen Pflanzen vorhandene Gummi mit dem Arabin identisch ist, erscheint fraglich, nur für das Gummi des Rübensaftes ist die Identität nachgewiesen. Ein rechtsdrehendes Arabin läßt sich aus Sennaraygummi, Geddah und anderen rechtsdrehenden Gummi arabicum-Sorten herstellen. Pepsin, nicht aber das Pankreasenzym[1]) führt Arabin in Arabinose über, der Hefepreßsaft Buchners ist dagegen ohne Einwirkung[2]).

In verdünnter wässeriger Lösung ist es der Milchsäuregärung fähig und liefert dabei fast nur Milchsäure und wenig Alkohol[3]), Bac. amylobacter verursacht Buttersäuregärung[4]), andere Bakterien erregen Methangärung[5]). Als Pektinsubstanz wird es bei Darbietung stickstoffhaltigen Substrates vom Bacillus der Flachsröste vergoren[6]), ebenso von Monilia sitophila[7]). Dagegen sind Invertin, Diastase, Pankreatin, Ptyalin ohne Einwirkung. Vom tierischen Organismus wird es wenigstens zur Hälfte resorbiert.

Nach der Vorstellung mehrerer Autoren[8]) ist die Arabinsäure eine der Lacto- und Maltobionsäure analog konstituierte Glykosidosäure.

Derivate der Arabinsäure:[9]) **Dinitro-Metarabin** $C_{12}H_{18}(NO_2)O_{10}$. 1 T. arabischer Gummi mit 3 T. rauchender Salpetersäure erwärmt gibt eine weiße, amorphe, in starkem Alkohol lösliche, rechtsdrehende, leicht verpuffende Masse.

Tetranitro-Metarabin $C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$, beim Lösen von 1 T. arabischem Gummi in einem Gemisch von 5 T. rauchender Salpetersäure und 3 T. Schwefelsäure, nachheriges Fällen mit Wasser; weiß, amorph, rechtsdrehend, explosiv.

Arabinsäure-Tetracetat $C_{12}H_{16}(CH_3CO)_4O_{10}$, beim Erwärmen von Arabinsäure mit 2 T. Essigsäureanhydrid auf 150°, amorphe, wasserunlösliche Masse.

Hexacetat $C_{12}H_{14}(CH_3CO)_6O_{10}$, beim Erhitzen von Arabinsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 180°, beim Verseifen mit Alkalien wieder unveränderte lösliche Arabinsäure liefernd. Allerdings steht letzteres noch nicht fest, sondern es sollen (nach Votoček und Sebor) vorwiegend Arabangruppen enthaltende Körper vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -110$ bis 123° entstehen.

Arabinsäure-Benzoat, schwer verseifbar, Einheitlichkeit fraglich (Votoček und Sebor).

Salze: Durch Versetzen der Lösung mit Alkalien, Kochen und Fällen mit Alkohol[10]) $(C_{12}H_{22}O_{11}) \cdot K_2O$ und $(C_{12}H_{22}O_{11}) \cdot Na_2O$, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; wirken entgegen der freien Arabinsäure deutlich reduzierend[11]) und werden durch Neutral. salze, besonders Ammoniumsulfat, nicht gefällt[12]), sie sind mehr als Alkoholate zu betrachten,

Mit den Erdalkalien entstehen die Verbindungen $(C_{12}H_{20}O_{10}) \cdot CaO$, $C_{12}H_{20}CaO_{11} + C_{12}H_{22}O_{11}$, $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 \cdot CaO$, $(C_{12}H_{20}O_{10})_6BaO$ usw. Die neutralen sind wasserlöslich, die basischen unlöslich, keines wirkt reduzierend. Das gelbe schwer lösliche Ba-Salz $C_{12}H_{18}Ba_2O_{11}$ soll aber aus alkalischer Kupferlösung einen blauen, beim Kochen unveränderlichen Niederschlag ausfällen[13]).

Mit Kupfercarbonat gekocht entsteht die Verbindung $C_{12}H_{20}CuO_{11} + C_{12}H_{22}O_{11}$ [14]); Eisenchlorid und -hydroxyd erzeugen gallertige, in Wasser und Alkohol ganz unlösliche Niederschläge[15]). Ein K und Cr enthaltendes Salz bildet sich beim Belichten einer Mischung

[1]) Fudakowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1069 [1878].
[2]) Wroblewski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 1 [1901].
[3]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **50**, 365 [1857].
[4]) Prazmovski u. van Tieghem, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2087 [1879].
[5]) Popoff u. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 401 [1886]. — Omelianski, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 653 [1895].
[6]) Winogradsky, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 742 [1895].
[7]) Went, Chem. Centralbl. **1901**, II, 650.
[8]) Fischer u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1943 [1889]. — Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2483 [1894]. — Votoček u. Sebor, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **14**, 24 [1889/90].
[9]) Die folgenden Daten stammen aus E. O. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten. S. 1614.
[10]) Neubauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 105 [1857].
[11]) Battut, La sucrerie indigène et coloniale **32**, 285 [1888].
[12]) Pohl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 151 [1890].
[13]) Prinsen-Geerligs, Chem.-Ztg. **16**, Ref. 280 [1892].
[14]) Staedeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 26 [1859].
[15]) Landwehr, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 165 [1883]. — Masing, Archiv d. Pharmazie [3] **15**, 216 [1879].

von arabinsaurem Kalium und $K_2Cr_2O_7$ [1]), ein Ru enthaltendes beim Vermischen von Arabinsäure mit ammoniakalischem Ruthenium-Oxychlorid [2]). Durch alkoholischen oder ammoniakalischen Bleiessig, nicht aber durch Bleizucker wird Arabinsäure schon in der Kälte vollständig gefällt, es entsteht das Salz: $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot 2\,PbO$; selbst in einer wässerigen Lösung 1 : 10000 tritt, namentlich beim Erwärmen mit Bleiessig, noch deutliche Trübung ein. Die dicken Gallerten nach Zusatz von Borax, Wasserglas und anderen Salzen zur Arabinsäurelösung sind bisher nicht näher untersucht.

Aus Eiweißlösungen fällt Arabinsäure eine amorphe flockige Verbindung, die in einem Überschusse der Säure in der Kälte löslich ist, beim Erwärmen aber wieder koaguliert [3]); auch mit Pflanzenleim [4]) ist eine ähnliche Verbindung bekannt, die ebenso wie die vorgenannte durch Kalkhydrat zersetzt wird [5]).

Qualitative Reaktionen für Arabinsäure: [6]) (ohne durchaus spezifisch zu sein) α-Naphthol in saurer Lösung färbt rot, β-Naphthol lichtgelb, Resorcin gelbgrün bis dunkelgrün, Pyrogallol gelbrot, Phloroglucin cochenillerot, auch beim Verdünnen mit Wasser beständig. Kobaltnitrat dauernd schön blau [7]). Arabinsäuren verschiedener Provienenz liefern bei der Oxydation mit HNO_3 sehr verschiedene Quantitäten Schleimsäure bzw. Furol bei der HCl-Destillation, daher diese Methoden nicht für die quantitative Bestimmung ausgewertet werden können. die unlöslichen Eisenverbindungen scheinen dagegen zur Abscheidung der Arabinsäure brauchbar zu sein [8]). Allgemeine chemische Angaben bezüglich der Chemie der Gummiarten und des Arabins im besonderen liefern außerdem eine Reihe neuerer Arbeiten [9]).

Cerasin. Jene Gummiarten, welche in Wasser nicht vollkommen löslich sind, hinterlassen beim Kolieren der Lösung einen gallertartigen Rückstand, welcher sich nur in sehr großem Überschuß von Wasser zu lösen vermag und je nach seinen Eigenschaften als Cerasin oder Bassorin angesprochen wird.

Ersteres, die Hauptmasse des Kirschgummi bildend, ist eine farblose, wasser- und alkoholunlösliche Substanz, im trocknen Zustande spröde. Mit Alkalicarbonaten gekocht, scheidet es $CaCO_3$ aus, wobei es in Lösung geht; das Ca ist darin salzartig an Substanzen von saurem Charakter gebunden. Aus der Salzform in Freiheit gesetzt, zeigt es große Ähnlichkeit mit der Metarabinsäure und kann wie diese durch Alkalien in lösliches Arabin übergeführt werden.

Diese Umwandlung geschieht [10]) durch ein im Kirschgummi vorhandenes Enzym, das aber seinerseits auf die Cerasine anderer Gummiarten nicht einwirkt, also spezifisch ist. Daher dürfte auch die Gummiart „Cerasin" chemisch durchaus nicht einheitlich sein. Bei der Hydrolyse entsteht Arabinose und Galaktose. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Bassorin ist ebenfalls in Wasser wenig löslich. Die Gallerten und Lösungen reagieren neutral. Es enthält bei seiner Abscheidung aus Gummi keine Metalle in salzartiger Bindung, sicher kein Ca; ebenso wie Cerasin löst es sich in kochenden Lösungen von Alkalicarbonaten und Ätzalkalien, ohne jedoch $CaCO_3$ abzuscheiden. Es ist zähe und nicht spröde. Fehlingsche

---

[1]) Eder, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 299 [1879].

[2]) Mangin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 653 [1893].

[3]) Günsberg, Chem. Centralbl. **63**, 461 [1892].

[4]) Graham, Chem. Centralbl. **62**, 929 [1893].

[5]) Wachtel, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **8**, 856 [1870].

[6]) Ihl, Chem.-Ztg. **9**, 231 [1885].

[7]) Papasogli, Chem. Centralbl. **1898, II**, 991.

[8]) Landwehr, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 165 [1883].

[9]) J. Möller u. H. Thoms, Enzyklopädie der Pharmazie, Leipzig 1908. — „Arzneidrogen", bearbeitet v. H. Zörnig. I. Teil, 2. Lief. Leipzig 1909. — H. Küchl, Über einige Handelssorten von Gummi, Traganth. Gummi arab. Pharmaz. Ztg. **251** [1908]. — Hefelmann, Wasser- und Pentosangehalt der Gummen. Zeitschr. f. öffentl. Chemie **1901**, Nr. 11. — F. L. Lewton, Einteilung der Gummiarten und Harze. Amer. Journ. of Pharmacy **1**, 270 [1890] (weniger chemisch als systematisch). — Bourquelot, Sur l'origine de la coloration de certaines gommes. Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **5**, 164 [1897]. — Robinson, Report on our present knowledge of the chemistry of the gums. Pharmac. Journ. **1906**, 300 (15./IX.). — Stone u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 227 [1888]; Landw. Versuchsstationen **29**, 433 [1883]. — Neubauer, Sur l'arabine. Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **26**, 318 [1877]. — Heckmaier, Rep. de Chim. appl. **1858**, 214. — O'Sullivan, Bulletin de la Soc. chim., nouv. serie **44**, 139 [1885]. — Garros, Contrib. à l'étude des acides gummique, nouveau sucre en C_5-Prunose. Diss. Paris 1894. — E. Hotter, Eine neue Methode zur quantitat. Bestimmung der in den Vegetabilien vorkommenden Pentosane. Chem.-Ztg. **1893**, 1744.

[10]) Garros, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 625 [1892].

Lösung wird nicht reduziert, Hydrolyse und Oxydation mit HNO_3 ergeben dieselben Produkte wie bei Cerasin (Arabinose? und Galaktose, resp. Schleimsäure neben Xylose und Fucose). Es findet sich namentlich im Traganth, ist ein Galakto-Xylan[1]), das mittels überschüssiger Alkalien die α- und β-Traganthan-Xylan-Bassorinsäure ergibt. Die α-Säure $C_{24}H_{34}O_{20} \cdot H_2O$ ist in kaltem Wasser löslich, Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +138,6°$, bildet lösliche Alkali- und schwer lösliche Erdalkalisalze, von denen das Ca-Salz am leichtesten, das Ba-Salz $BaO \cdot C_{24}H_{34}O_{20}$ schwerer, das Ag-Salz am wenigsten löslich ist; Hydrolyse mit verdünnter H_2SO_4 liefert **Traganthose** und Xylan-Bassorinsäure $C_{19}H_{28}O_{17}$ nach der Gleichung $C_{24}H_{36}O_{21} + H_2O = C_5H_{10}O_5 + C_{19}H_{28}O_{17}$. Erstere ist eine bisher nicht rein gewonnene Pentose vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -30°$. Sie ist vielleicht mit Fucose identisch[2]). Letztere (Xylan-Bassorinsäure) zeigt das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = +200°$, fast unlöslich in H_2O, Alkalisalze leicht, Erdalkalisalze und Schwermetallsalze fast unlöslich. Ba-Salz $BaO \cdot C_{19}H_{26}O_{16}$, Hydrolyse ergibt Xylose und Bassorinsäure $C_{14}H_{20}O_{13}$, in kaltem H_2O unlöslich, die in alkalischer Lösung $[\alpha]_D = +225°$ zeigt. Nach der Gleichung $C_{19}H_{28}O_{17} + H_2O = C_5H_{10}O_5 + C_{14}H_{20}O_{13}$; Ba-Salz $= BaO \cdot C_{14}H_{18}O_{12}$.

Die β-Traganthan-Xylan-Bassorinsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, bleibt beim Lösen der α-Säure als krümelige Masse zurück, $[\alpha]_D = +164°$ in alkalischer Lösung. Alkalisalze wenig, Erdalkalisalze ganz unlöslich, Hydrolysenprodukte wie bei der α-Säure.

Ursprünglich wurde das Bassorin für ein Galakto-Araban $C_{11}H_{20}O_{10}$ erklärt[3]), später aber die Abwesenheit des Arabans entdeckt. Durch kaltes Alkali von 30—40% wird es in eine eigentümliche, noch sehr wenig gekannte Substanz, das Oxybassorin $(C_{11}H_{20}O_{10})_2 \cdot O$, übergeführt, dessen K-Salz H_2O löslich ist, während die Schwermetallsalze sich nicht lösen; dreht rechts. Ob dieses Bassorin aus allen Tragantharten in derselben chemischen Zusammensetzung isoliert werden kann, ist noch sehr fraglich. Das zuerst von O'Sullivan gewonnene Bassorin liefert ja bei der Hydrolyse Traganthose, die vielleicht mit Fucose (s. diese) identisch ist, Xylose und Bassorinsäure; wenn nicht diese letztere (wofür der Beweis noch aussteht) Galaktose abspalten kann, so wäre im Bassorin überhaupt keine Galaktose enthalten. Nach früheren Untersuchungen[4]) ist nun im Traganth neben einem ganz spezifischen Gummi auch ein Galaktose enthaltender vorhanden, denn bei der Oxydation entsteht Schleimsäure; da aber im Handel zahlreiche verschiedene Traganthsorten vorkommen, erklären sich diese entgegengesetzten Befunde von selbst. Das Oxybassorin aus dem Traganth von Hilger und Dreyfus[5]) soll keine COOH-Gruppe trotz seines ausgesprochen sauren Charakters enthalten und zwei durch Metalle ersetzbare H besitzen. Tollens[6]) glaubt ihm aber sogar zwei Carboxyle zuschreiben zu müssen, obwohl dem Oxybassorin dann eine wasserstoffärmere Formel zukommen müßte.

Araban ist die Muttersubstanz der Arabinose, eine zu den Pentosanen gehörige Gummiart $C_5H_8O_4$, welche entweder als solche in kondensierter Form oder mit anderen Gummiarten gepaart, in Pflanzenstoffen auftritt. Man spricht dann von Arabinose bildenden oder liefernden Gruppen. Ein Gummi, der durch Hydrolyse Arabinose ergibt, ein Glykoaraban, wurde in Gymnocladus canadensis[7]) (amerikanische Kaffeenuß), im Zuckerrohr und im Paprikasamen gefunden[8]). Ähnliche Gummiarten sind noch in vielen anderen Pflanzenstoffen zu finden, so im Pfirsichgummi[9]), im Myrrhengummi[10]), im Gummi von Grevillea robusta[11]), in der Opuntia vulgaris[12]) (Feigenkaktus) usw. Je nach den Produkten der Hydrolyse unter-

---

[1]) O'Sullivan, Proc. Chem. Soc. **17**, 156 [1901]; Chem.-Ztg. **25**, 569 [1901].

[2]) Tollens u. Widtsoe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 132 [1900].

[3]) Hilger u. Dreyfus, Chem.-Ztg. **23**, 854 [1899]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1178 [1900].

[4]) Guérin-Varry, Annales de Chim. et de Phys. [2] **51**, 522 [1832]. — Ogle, Chem.-Ztg. **13**, Ref. 224 [1889]. — Pohl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 151 [1890].

[5]) Hilger u. Dreyfus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1178 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1217.

[6]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1434 [1901].

[7]) Stone u. Test, Amer. Chem. Journ. **15**, 660 [1893].

[8]) Beeson, Bulletin de l'assoc. des chemistes **13**, 362 [1900]. — Maxwell, Die deutsche Zuckerind. **20**, 1188 [1895]. — Bittó, Chem. Centralbl. **1895**, II, 932.

[9]) Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2527 [1890].

[10]) Köhler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **24**, 291 [1890].

[11]) Roeser u. Ruaux, Chem. Centralbl. **1899**, II, 1023.

[12]) Harley, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **16**, 193 [1902].

scheidet man Galakto-Araban, Arabo-Galaktan, Paragalakto-Araban usw. Auch aus Kirschgummi entsteht bei der Hydrolyse fast ausschließlich l-Arabinose[1]) nach intermediärer Bildung von **Cerasinose.** Wenn man 1 T. Kirschgummi mit $^1/_{10}$ T. konz. H_2SO_4 und 4 T. Wasser kocht, bis eine Probe keine Fällung mit Alkohol gibt, das mit $BaCO_3$ neutralisierte Filtrat zur Sirupdicke eindampft, die Reste Gummi mit 90 proz. Alkohol ausfällt, die Lösung über Tierkohle filtriert, mit abs. Alkohol versetzt, bis eine Trübung entsteht, kann man die Cerasinose als solche gewinnen, welche dann beim Kochen mit verdünnten Säuren sofort, bei längerem Aufbewahren etwa nach 18 Monaten von selbst in l-Arabinose übergeht.

Die Cerasinose bildet Drusen leicht zerbrechlicher Krystalle, äußerst hygroskopisch, bei 100° unter Erweichen und Bräunung zersetzlich; Drehung $[\alpha]_D = +89{,}09°$. Reduktionsvermögen 199,88 T. CuO bei 100 T. Cerasinose. Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Allerdings ist ihre Einheitlichkeit und Individualität durch den Befund zweifelhaft geworden[2]), daß bei der Oxydation des Zuckers vom Kirschgummi Schleimsäure (also aus d-Galaktose) entsteht oder einer dieser nahestehenden Zuckerart.

Bei der Hydrolyse des Pflaumengummi[3]) entsteht eine aus abs. Alkohol in weißen Nadeln krystallisierende, bisher wenig definierte Polyose (Schmelzp. 152°), die sich von den übrigen Pentosen durch Löslichkeitsverhältnisse, Drehungsvermögen, charakteristische Chloralverbindung unterscheidet. Ihre Existenz ist nicht unbestritten[4]). Sie heißt **Prunose.**

Araban entsteht auch aus Cyclamenknollen neben einem Glucosid $C_{25}H_{42}O_{12}$, dessen Hydrolyse eine Pentose, die **Cyclamose,** neben Traubenzucker ergibt[5]).

Ein reines Araban $C_5H_8O_4$ erhielt Schulze[6]) durch Fällen einer alkalischen Hemicelluloselösung mit HCl als weiße gummiartige Masse $[\alpha]_D = -123°$; Ullik[7]) aus dem Rübenmark als weiße, neutrale, bei 120° noch beständige, amorphe Masse, $[\alpha]_D^{19} = -83{,}9°$, Wasser leicht löslich, Alkohol unlöslich, nicht reduzierend, durch Alkalien, Erdalkalien, $BaCl_2$, Bleizucker und -essig nicht fällbar, Farbenreaktionen der Pentosane, bei der Hydrolyse leicht und rasch eine Arabinose liefernd, bei schonender Hydrolyse (1% HCl bei 60° durch 10 Std.) pektinartige, stark reduzierende, durch Bleiessig fällbare, rechtsdrehende Säure $[\alpha]_D = +69{,}8°$.

Ausgelaugte, mit Wasser, Alkohol und ca. 5 proz. NaOH am Wasserbad digerierte Rübenschnitte werden abgepreßt, 5—10 Std. mit verdünnter Kalkmilch gekocht und wieder abgepreßt; die Lösung wird einige Stunden im Wasserbad mit etwas Kalk digeriert, das siedende Filtrat mit CO_2 zerlegt, mit Knochenkohle entfärbt, mit Essigsäure und 1 Vol. Alkohol versetzt, filtriert und mit viel Alkohol gefällt. Niederschlag mit Alkohol gewaschen und in schwach salzsaurem Wasser wiederholt gelöst, mit Alkohol gefällt und die reine wässerige Lösung bei niederer Temperatur verdunsten gelassen.

Auch durch Einwirkung von Kalk oder NaOH auf gewisse Pektinstoffe aus Rübenmark auf dem Umwege über eine primäre Gallerte, die eine in Alkohol unlösliche Pektinsäure $[\alpha]_D = +186°$ darstellt. Aus dieser Gallerte entsteht erst bei weiterer Einwirkung das Araban, dessen Drehungsvermögen jedoch desto geringer ist, je weniger energisch die Einwirkung der Alkalien war, bis auf $[\alpha]_D = -29{,}1°$ heruntergehend. Es ist mit Rücksicht auf das neutrale Verhalten des Arabans aus Rübenmark unwahrscheinlich, daß dieses Araban, wie Scheibler[8]) glaubt, mit der von ihm aus Rübenmark dargestellten Arabinsäure identisch ist.

Weitere Arabane sind ein in der Malzdiastase[9]) als wasserlösliches, Alkohol fällbares, schneeweißes, geschmackloses, nicht dialysierbares, stark linksdrehendes Pulver, in 0,2 proz. Pottaschelösung leicht löslich, durch neutrales und basisches Bleiacetat, $MgSO_4$, Tannin usw. fällbar, färbt sich nicht mit Jod, reduziert nicht, liefert bei der Hydrolyse Arabinose.

---

[1]) Sachsse u. Martin, Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3029 [1886]. — Bauer, Zeitschr. f. d. Rübenzuckerind. **36**, 751 [1886].

[2]) Garros, Chem.-Ztg. **15**, Ref. 250 [1891].

[3]) Garros, Chem.-Ztg. **18**, 1094 [1894].

[4]) Macquenne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 595 [1894]. — Hanriot, Chem.-Ztg. **19**, 456 [1895].

[5]) Michaud, Chem. News **46**, 305 [1882]; **53**, 232 [1886]. — Mutschler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 214 [1877]. — Raymann, Chem.-Ztg. **20**, Ref. 314 [1896]. — Plzák, Chem.-Ztg. **26**, Ref. 280 [1902]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**. 1761 [1903].

[6]) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 386 [1892].

[7]) Ullik, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **23**, 268 [1885].

[8]) Scheibler, Neue Zeitschr. f. Zuckerind. **33**, 20 [1894].

[9]) Wroblewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2289 [1897]; **31**, 1128 [1898].

Ferner eines im Schleime der Opuntiaarten und von Vitis pentaphylla[1]). Die Arabane lassen sich schon beim Erhitzen mit H_2O auf 140° hydrolysieren[2]). Viel Araban (29,5—55%) neben wenig oder gar keinem Xylan enthalten ostafrikanisches und La-Plata-Gummi und Kirschgummi und Rübenschnitte; wenig Araban neben wenig oder gar keinem Xylan Kiefernholz, wenig Araban neben viel Xylan Myrrhengummi, Roggen- und Weizenstroh, gar kein Araban, aber viel Xylan Buchenholz, alle daneben noch wechselnde Mengen Galaktan[3]).

Metaraban ist ein Bestandteil der Zellmembran des Roggens und Weizens, der in der Kleie zurückbleibt, nachdem man diese von Stärke befreit, 3 Stunden mit 1 proz. Alkali- oder Ammoniaklösung erhitzt, abgepreßt und vollkommen ausgelaugt hat. Durch Kochen mit Kalkmilch oder verdünnten Alkalien unter Druck kann man das Metaraban extrahieren und mit HCl und Alkohol reinigen. Weiße, zerreibliche Masse, in Wasser sehr allmählich aufquellend, schließlich eine äußerst klebrige, schwach linksdrehende Lösung darstellend. Unlöslich in sehr verdünnten Alkalien und Säuren in der Kälte, ebenso in Kupferoxydammoniak und unangreifbar durch diastatische und Verdauungsenzyme; in heißen Alkalien löslich (auch linksdrehend), wird es aus dieser Lösung, welche aber schon eine chemische Veränderung mit sich zu bringen scheint, durch Säuren und Alkohol wieder ausgefällt. Zeigt die Farbenreaktionen der Pentosane, liefert beim Destillieren mit H_2SO_4 Furol, dessen Muttersubstanz es in der Kleie ist und liefert bei der Hydrolyse Arabinose, daneben noch kleine Mengen Xylose[4]).

Gummi arabicum. Darunter versteht man jene Arten von Akaziengummi, welche aus dem Nordosten Afrikas, besonders aus dem Nilgebiete in den Handel kommen. Aber dieses Nilgummi zeigt weitgehende Übereinstimmung mit dem Senegal-, dem australischen und Kapgummi, so daß Wiesner („Rohstoffe") diese vier Gummiarten als „Akaziengummi" zusammenfaßt. Der Ausdruck „arabisches Gummi" wird übrigens gewöhnlich für alle in Wasser löslichen Gummiarten in Anwendung gebracht, also in erster Linie für die guten Akaziengummen, welche von der artenreichen Gattung Acacia geliefert werden. Die besten Sorten des Nilgummi stammen von Acacia Verek, die geringsten (rötlichbraun, undurchsichtig, mit mehr als 10% quellbarer, aber in Wasser unlöslicher Gummisubstanz) von Acacia fistula, welche dafür aber allerdings so viel Material liefert, daß ein einzelner Mensch zur Winterszeit leicht in einem Tage eine Gummiernte von einem Zentner einheimsen kann[5]). Die beste Nilgummisorte, das Kordofangummi, ist linksdrehend und liefert 24% Schleimsäure. Unter den mittleren Sorten ist Geddagummi die beste; seine spezifischen, vom Kordofangummi abweichenden Eigenschaften erklären sich aus der verschiedenen chemischen Zusammensetzung. Durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Gummi arabicum in Pentosen und Hexosen einerseits und in Gummisäuren (O'Sullivan) andererseits gespalten, welche je nachdem sie aus linksdrehendem oder rechtsdrehendem Geddagummi stammen, Isomere nach der Formel $C_{23}H_{38}O_{22}$ darstellen. Die Geddinsäure (aus Gedda) dreht sehr stark nach rechts, die Isogeddinsäure (nach Zeisel) aus Kordofangummi ist inaktiv. Durch systematische fraktionierte Fällung zerlegte O'Sullivan die wässerigen Lösungen der Geddagummen in ihre Gemengteile. Es sind dies Glykosidogummisäuren $C_{23}H_{38-2n}O_{22-n} \cdot n\, C_{12}H_{20}O_{10} \cdot p\, C_{10}H_{16}O_8$, welche bei durchgreifender Hydrolyse Geddinsäure, Arabinose und Galaktose liefern. Sie sind demnach als p-Arabinan-n-Galaktan-Geddinsäuren, resp. wenn aus linksdrehenden Gummi arabicum-Sorten gewonnen, als p-Arabinan-n-Galaktan-Isogeddinsäuren zu bezeichnen. Bei je einer Gummisorte ist n eine konstante, p eine variable Zahl, das n einer Geddagummisorte jedoch nicht immer gleich dem einer anderen, wie aus der nachfolgenden, Wiesners „Rohstoffen des Pflanzenreichs" (Zusammenstellung von S. Zeisel) entnommenen Aufstellung zu ersehen ist:

	p	n	$[\alpha]_D$
Aus Geddagummi I	4	3	+59°
	3	3	+49°
	2	3	+43°
	1	3	+37°

---

[1]) Yoshimura, Chem. Centralbl. **1896**, 46.
[2]) Nestler u. Stoklasa, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **39**, 37 [1897].
[3]) Hauers u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3306 [1903].
[4]) Steiger u. Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3110 [1890].
[5]) Schweinfurth, „Im Herzen von Afrika" I. Leipzig 1874. S. 104ff.

	p	n	$[\alpha]_D$
Aus Geddagummi II	9	4	+110°
	7	4	+100°
	5	4	+90°
	3	4	+80°
Aus Geddagummi III	?	5	?
Aus Gummi arabicum	2	4	?

Die aus Gummi arabicum erhaltene Diaraban-Tetragalaktan-Isogeddinsäure liefert bei ein- bis zweistündigem Erwärmen mit 2 proz. H_2SO_4 2 Mol. Arabinon und 1 Mol. Tetragalaktan-Isogeddinsäure. Nur der kleinere Teil des Arabinons bleibt erhalten und kann als amorpher Körper isoliert werden, von dem 100 T. in ihrem Reduktionsvermögen Fehlingscher Lösung gegenüber 58,8 T. Dextrose äquivalent sind. Der größere Teil des Arabinons wird weiter zu Arabinose hydrolysiert. Von den n-Galaktan-Gummisäuren liefert jede Gummisorte nur eine. So erhielt O'Sullivan aus verschiedenen Geddagummen eine Trigalaktangeddinsäure, $[\alpha]_D = +20°$, eine Tetragalaktangeddinsäure, $[\alpha]_D = +22°$ und eine Pentagalaktangeddinsäure, $[\alpha]_D = +30°$. Über die Drehungsverhältnisse und die Mengen der bei der Oxydation gelieferten Schleimsäure gibt die folgende Tabelle (Wiesner) Auskunft:

Gummi von Feronia elephantum	rechtsdrehend	14,3 %	Schleimsäure
Mogadorgummi	,,	14,6 %	,,
Gummisorte, welche nach Claësson[1]) viel Arabinose gibt	,,	19,5 %	,,
Gummi arabicum Suakin	,,	21,5 %	,,
Gummi arabicum elect. I	,,	20,7 %	,,
Gummi Senegal bas du fleuve	linksdrehend	21,0 %	,,
Arabinsäure (aus linksdrehendem Gummi) nach Neubauer im Mittel	,,	24,35%	,,
Gummi arabicum elect. 0	,,	23,9 %	,,
Bestes naturelles Kordofangummi	,,	24,0 %	,,
Australisches Gummi	,,	38,3 %	,,

Um die störenden färbenden Beimengungen der Gummi arabicum-Lösungen zu entfernen, bleicht man diese entweder durch gesättigte wässerige Lösungen von schwefliger Säure, oder man mengt sie mit kleinen Mengen Alaunlösung, fällt die Tonerde durch KOH und filtriert die nunmehr farblose Lösung. Vom Leim unterscheidet er sich dadurch, daß er durch Gerbsäure nicht gefällt wird. Mit $FeCl_3$ wird er zu einer steifen Gallerte verdickt, mit Bleiacetatlösung ist er ohne Trübung mischbar, wird aber durch Bleiessig selbst in Verdünnungen von 1 : 50000 gefällt, Jod färbt rein gelb. Mit Chromalaunlösung gibt Gummilösung eine grüne Flüssigkeit, die eingedampft in Wasser unlösliches metagummisaures Chromoxyd zurückläßt. Eine wässerige Gummilösung gibt, mit Kaliumchromat versetzt, eine lichtempfindliche Masse, indem das Gemisch von arabinsaurem Kali und Kaliumchromat am Licht unlösliches arabinsaures Kalichromoxyd liefert[2]). Im Somaliland ist Gummi ein Nahrungsmittel, es bildet für die Somali bei langen Tagmärschen die einzige Nahrung[3]). Vom Magen wird es übrigens erst nach Umwandlung in andere Kohlehydrate in erheblichen Mengen — bis zu 46% — resorbiert. In größeren Dosen findet es bei Entzündungen Anwendung, man gibt es jedoch meist nicht in Substanz.

Das spez. Gew. des lufttrocknen Gummi ist 1,487, das des rasch bei 100° getrockneten 1,525; lufttrocknes Gummi schwimmt auf Chloroform, entwässertes sinkt unter. Bei 100° gibt das Gummi 3 H_2O ab und nimmt nach dem Erkalten dieses Wasser wieder aus der Luft auf. Nach dem Trocknen bei 100° mit dem doppelten Gewicht Wasser zusammengerührt, erwärmt es sich beträchtlich. Läßt man Gummi wochenlang bei Abschluß oder Zutritt von Luft im Wasserbad erhitzen, so erweicht es anfangs, wird dann sehr bröckelig und bräunt sich unter Entwicklung eines schwachen empyreumatischen Geruches; monatelang auf 98° erhitzt, wird es schwarz, ohne an Gewicht zu verlieren. Einige Stunden auf 150° erwärmt, gibt es H_2O ab, seine Zusammensetzung entspricht nunmehr der Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$, dabei wird es teilweise unlöslich, indem es in Wasser aufquillt. Eine Auflösung in 3 T. Wasser läßt sich eben noch

[1]) Claësson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1270 [1881].
[2]) Eder, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 299 [1879].
[3]) P. Paulitschke, Ethnographie von Nordostafrika. Die geistige Kultur, Berlin 1896, S. 282.

gut filtrieren. Gummischleim ist wohl mit Glycerin klar mischbar, und die Mischung läßt sich ohne Trübung eindampfen, aber völlig wasserfreies Glycerin löst Gummi nicht, Wasserglas, Borax, Albumin, Eisenchlorid werden durch Gummi aus ihren Lösungen gefällt. Der Niederschlag mit Bleiessig kann durch H_2S nicht zerlegt werden, da das PbS mit brauner Farbe in der ausgeschiedenen Arabinsäure suspendiert bleibt und mit durch das Filter geht. Dünne Gummisplitter auf konz. H_2SO_4 gestreut, färben sich und die Säure sehr bald schwarz; ebenso wirkt NH_4OH, mit Gummi im geschlossenen Rohr am Wasserbade erwärmt. Dagegen kann konz. H_2SO_4 mit Gummischleim überschichtet werden, ohne daß dieser sich sogleich färbt[1]). Erst nach 24 Stunden ist das Gemisch braun und nun ohne Trübung mit Alkohol mischbar. Die Asche, 2,7—4%, besteht aus $CaCO_3$, $MgCO_3$, K_2CO_3, Phosphate fehlen[2]).

Nach Lemeland[3]) ist für arabisches Gezirehgummi $[\alpha]_D = +45°$, Asche 4,129% des Trockengewichtes, Galaktane (in Galaktose ausgedrückt) 27,852%, Pentosane (in Arabinose) 47,629%, für Brasilgummi $[\alpha]_D = +46,94°$, Asche 2,293%, Galaktane 20,63%, dagegen 70,27% Arabane. Merkwürdig ist, daß sich dieses Gummi bis zu 13% in 70grädigem Alkohol auflöst. Für Kordofangummi ist $[\alpha]_D = -26° 2'$, Asche 2,59%, Galaktane 35,718%, Pentosane 45,132%[4]).

Das Gummi von *Acacia pycnantha* Benth. (in Viktoria und Südaustralien einheimisch) enthält nach E. Meininger[5]), dem wir sorgfältige Untersuchungen über die folgenden Gummiarten verdanken, Wasser 13,55%, Asche 0,92% (davon 0,28% CaO und 0,123% MgO, Kali und Spuren von Fe und Mn). Die rotbraunen, meist halbkugeligen Stücke sind bis auf 0,64% Rückstand in Wasser leicht löslich, langsam in 30proz. und rasch in 60proz. Essigsäure; in Eisessig zu 1,5%, in 96proz. Alkohol zu 0,245%, in 60proz. Alkohol zu 51,9%, in 30proz. zu 83,23%. Die wässerige Lösung 1 : 2 ist dunkel gefärbt, mit $FeCl_3$ und Boraxlösung tritt Verdickung ein, ist mit Bleiessig mit geringer Trübung in allen Verhältnissen mischbar. Reaktion gegen Lackmus stark sauer, Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen kaum nennenswert reduziert; Aldehydgruppen sind keine vorhanden, Eiweißreaktionen negativ, dagegen findet sich eine Oxydase. $[\alpha]_D = -19,39°$ (p = 7,9992). Der von anorganischen Bestandteilen befreite organische Anteil (Arabinsäure), bei 98—100° getrocknet, liefert bei der Analyse 43,44% C, 6,24% H, 50,32% O, 1,31% N (der getrocknete Rohgummi enthält 2,19% N).

Tetraacetylderivat der Arabinsäure. Durch 4stündiges Erhitzen von 5 g Gummi mit 20 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat auf 110—120°. Schwach gelbliches, amorphes Pulver; unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Essigsäure; ist stärker N-haltig als der Rohgummi. Das Gummi enthält Galaktan: 58,61%, liefert bei Destillation mit 12proz. HCl Pentosane: 16,98%, Methylpentosane: 2,92%. Hydrolyse mit verdünnter H_2SO_4 ergibt d-Galaktose und l-Arabinose (keine Xylose, Glucose, Lävulose).

Das Gummi von *Acacia horrida* Willd. (tropisches Südafrika) enthält 15,34% Wasser, 2,59% Asche (darin 1,06% CaO, 0,345% MgO). Leicht löslich in Wasser (bis auf 0,98% Rückstand), in 80proz. Essigsäure zu 2,52%, in Eisessig zu 0,42%. $[\alpha]_D = +53,94°$ (p = 8,156). Die 15proz. wässerige Lösung reagiert stark sauer, wird durch Bleiessig sofort, durch Bleiacetat nur bei Anwesenheit von Ammoniak gefällt. Boraxlösung und $FeCl_3$ wirken als Verdickungsmittel, Fehlingsche Lösung wird kaum, $AgNO_3$ gar nicht reduziert. Eiweiß nicht vorhanden, wohl aber reichlich Oxydase.

Acetylderivat. In üblicher Weise dargestellt; hellbräunliches Pulver; unlöslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, Pyridin. Enthält Stickstoff. Die Arabinsäure daraus liefert 44,67% C, 6,19% H, 49,14% O, 0,71% N (der getrocknete Rohgummi hat 1,51% N). Der Gummi ist größtenteils ein Arabo-Galaktan, in welchem die Arabinose liefernden Gruppen nur wenig überwiegen. Er enthält 36% Galaktan, 36,5% Pentosane, 2,83% Methylpentosane; gleicht in allen wesentlichen Stücken völlig dem Senegal- und arabischen Gummi.

Gummi von *Acacia arabica* Will. (Afrika, Arabien, Indien). Enthält 14,39% H_2O, 2,41% Asche (darin 0,765% CaO, 0,106% MgO). Die kantigen, muschelbrüchigen, dunkelbraunen Stücke mit glatter Oberfläche sind in Wasser unvollkommen löslich, die Lösung reagiert schwach sauer, ist rechtsdrehend, wird weder von Bleiessig noch Bleizucker gefällt, reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze schwach, gibt schwache Reaktion auf Eiweiß, enthält Oxydasen. Der Gummi liefert 50,43% Pentosane (keine Methylpentosane), 21,85%

---

[1]) Flückiger, Pharmazeutische Chemie. 2. Aufl. **2**, 281.

[2]) Götze, Justs botan. Jahresber. **1903**, II, 737.

[3]) P. Lemeland, Contrib. à l'étude de quelques échantillons de gomme. Paris 1905. — G. Vée, Etudes sur les gommes dites arabiques. Thèse Paris 1888.

[4]) Hauers u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3306 [1903].

[5]) E. Meininger, Archiv d. Pharmazie **248**, 171 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, 2025.

Galaktan und wird durch verdünnte H_2SO_4 zu Galaktose und Arabinose hydrolysiert, besteht also der Hauptsache nach aus Galakto-Araban; die Arabinose liefernden Gruppen überwiegen stark. Stickstoffgehalt 1,39%.

Physiologische Eigenschaften: Die pflanzlichen Produkte und Sekrete, welche man als Gummi bezeichnet und welche als Verschluß von Wunden erzeugt werden oder als Symptome anderweitiger pathologischer Zustände wie Altersveränderungen, Angriff von Parasiten, auftreten, oder endlich in normalen Geweben gebildet werden, entstammen hauptsächlich den Zellmembranen[1]) bestimmter Gewebskomplexe wie Markparenchym, Holzparenchym, Rindenparenchym[2]). Und zwar sind es ganze Gewebskomplexe, welche der chemischen Metamorphose unterliegen. Traganth und andere Gummiarten zeigen noch deutlich die Strukturverhältnisse jener Gewebe, aus denen sie entstanden sind. Sehr häufig finden sich noch unveränderte Gewebsbestandteile (Cellulose, Stärke) im Gummi eingeschlossen. Es fehlt aber nicht an Fällen, wo Gummi aus dem Zellinhalt hervorgegangen erscheint[3]). Der Gummibildung verfallen entweder normale Gewebe, oder es wird zuerst ein pathologisches Gewebe gebildet, welches später der Gummosis verfällt; gewisse Gewebe (Cambium, Bastmarkstrahlen) werden zu erhöhter Lebenstätigkeit veranlaßt, welche die Erzeugung eines besonderen Gewebes (Gummiparenchym) zur Folge hat. Gummi gehört demnach zu jenen physiologischen Pflanzenstoffen, welche bei gewissen krankhaften Prozessen im Übermaß gebildet werden, „etwa den Lymphkörperchen vergleichbar, die ja auch normal im Blute vorkommen, aber bei Entzündung massenhaft im Eiter auftreten"[4]). Die Gummosis soll nach P. Sorauer[5]) ein besonders durch vollständige Schmelzung der Gewebe ausgezeichneter Fall einer bei fast allen Bäumen vorkommenden Neigung zu ungleichmäßiger Gewebebildung sein. Ein besonderer äußerer Anstoß, etwa veränderte Vegetationsverhältnisse, bringen dann diese Neigung, welche allen gesunden Kirschbäumen z. B. innewohnt, zur Entwicklung; der reichliche Gerbsäuregehalt jugendlicher Gewebe scheint ein Schutzmittel gegen Gummosis, die aus ihr hervorgehende übermäßige Phloroglucinanhäufung eine Beförderung derselben vorzustellen. Das Material, das der Pflanze zur Gummibildung dient, sind in erster Linie Hexosane (Stärke, Cellulose), welche dabei in Pentosane übergehen müssen, vielleicht (Tollens), indem Pentosen durch Oxydation aus den gebildeten Hexosen entstehen. Pentosen finden sich tatsächlich in größerer Menge in älteren Pflanzenteilen, verholzten Zellen usw.[6]). Überdies findet in Wundgeweben als Reaktion auf die Verletzung erhöhte Atmungstätigkeit statt, so daß möglicherweise auch bei der Gummibildung, die sich vorzugsweise in abnormalen Geweben abspielt, die erhöhte Oxydation eine Umwandlung der vorhandenen Hexosen in Pentosen bewirkt, aus denen dann Pentosane (Arabin, Cerasin) kondensiert werden könnten[7]). Recht allgemein, wenn auch noch nicht genügend bewiesen ist die Anschauung vom bakteriellen Ursprung der Gummiarten[8]). Die in den Geweben gummitragender Bäume lebenden Bakterien können in ihren Nährböden Araban, Metaraban, Pararaban erzeugen, daher solche Gummiarten durch Bakterien entstanden sein könnten. Durch die spezifische Wirksamkeit dieser Bakterienfermente würde sich dann die verschiedene chemische Natur der entstehenden Gummen erklären[9]). Wiesner[10]) konnte in vielen Gummiarten ein diastatisches Ferment

---

[1]) J. Möller, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **72** [1875].

[2]) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 553.

[3]) G. Kraus, Sitzungsber. d. Naturforschenden Gesellschaft in Halle **1884**. — Höhnel, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **2**, 321 [1884].

[4]) J. Möller, Lehrb. d. Pharmakognosie. S. 367.

[5]) P. Sorauer, Landw. Jahrb. **39**, 259 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, 842.

[6]) O. Ruff, Über die Verwandlung der d-Gluconsäure in d-Arabinose. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, II, 1573 [1898].

[7]) J. Grüß, Über Lösung und Bildung der aus Hemicellulosen bestehenden Zellwände und ihre Beziehung zur Gummosis. Biblioth. bot. Heft 39, 1 [1896].

[8]) Beijerinck, Ondersoekingen over de besmetteligkheid der gomziekte bij Planten. Amsterdam 1884. — Oudemans, Zwei neue schädliche Pilze usw. Amsterdam 1883. Nr. 8.

[9]) Greig u. Smith, Bakterieller Ursprung von pflanzlichen Gummen. Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 105 [1904]; Centralbl. f. Bakt. **1903**, Nr. 2; Zeitschr. f. angew. Chemie **1905**, 998; Proc. of the Linnean Soc. of New South Wales **1902—1904**. — Aderhold, Über Clasteris sporium carpophilum Aderh. und Beziehungen desselben zum Gummifluß des Steinobstes. Arbeiten aus d. biol. Abt. f. Land- u. Forstwirtsch. am Kaiserl. Gesundheitsamte **2**, 5 [1902]. — Ráthay, Über das Auftreten von Gummi in der Rebe und über die Gommose bacillaire. Jahresber. d. k. k. vinolog. u. pomolog. Lehranst. in Klosterneuburg **1896**. Hier ist die Behauptung Prillieux' vom bakteriellen Ursprung des Rebengummis widerlegt.

[10]) Wiesner, Über das Gummiferment. Sitzungsber. d. Wiener Akad. **1885**.

nachweisen, welches jedoch Stärke nur bis zu Dextrinen abbaut, nicht aber reduzierenden Zucker bildet. Diese Fermente bilden den größten Teil des Stickstoffgehaltes der Gummen. Der Stickstoff des Enzyms bei Gummi aus Rhus vernicifera kann nach Stevens[1]) durch Erhitzen mit Na oder K nach Lassaigne nicht nachgewiesen werden. Dagegen entwickelt sich beim Erhitzen mit Natronkalk oder KOH eine flüchtige Base mit den charakteristischen Pyrrolreaktionen, auch andere Gummiarten enthalten N sehr fest gebunden, ein Gummi ohne Enzymeigenschaften existiert nicht. Ebenso liefert das Gummi aus dem Harz der Myrrhe, wie das von Asa foetida die Lassaignesche und Kehrersche Reaktion nicht.

Das **„Gummiferment"**, dem Wiesner auch die Umwandlung der Zellwandbestandteile zuschreibt, besteht wahrscheinlich aus einer Gruppe von amylolytischen Enzymen einerseits, von Oxydasen andererseits; es gehört in bezug auf erstere Eigenschaft (Hydratisierung) zu den Cytasen und ist wahrscheinlich befähigt, Hemicellulosen anzugreifen[2]). Die oxydierenden Fähigkeiten äußern sich in der Bläuung einer Guajac-Harzemulsion und in der Oxydation von Pyrogallol zu Purpurogallin $C_{18}H_{14}O_9$. Mit den oxydierenden Eigenschaften hat sich in einer Reihe neuerer Arbeiten Bourquelot[3]) befaßt und zahlreiche Oxydationen von Phenolen, Phenolestern, aromatischen Aminen (Phenol wird zuerst rosa, dann schwarz, Kresolyl grünlich usw.), sowie von verschiedenen Medikamenten festgestellt. Ein besonders stark enzymatisch wirkendes Gummi enthält der Saft von Rhus vernix[4]); es wurde bei diesem ebenfalls die von Wiesner und Grafe festgestellte Tatsache bestätigt gefunden, daß eine wässerige Lösung des Gummienzyms nicht imstande ist, Stärke in reduzierenden Zucker zu verwandeln. Eine Emulsion dieses Enzyms mit Wasser und den abgetrennten Harzen schwärzte sich beim Stehen an der Luft wie frischer Lack und wurde beim Kochen inaktiv, durch Fällen mit Alkohol war es nicht vom Gummi zu trennen, wie überhaupt das „Gummiferment" bislang noch nicht isoliert werden konnte. Die Beteiligung des Enzyms an der retrograden Morphose der Zellwandbestandteile zu Gummi ist durchaus wahrscheinlich[5]). Ebenso kommt Grüß auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlusse, daß die Hemicellulosen Galaktan und Araban, die in den sekundären Verdickungsschichten der Libriform- und Holzparenchymzellen auftreten, durch diese Enzyme in die Gummiarten Arabin und Galaktin übergeführt werden können. Eine Zelle zeigt den in ihr beginnenden Gummifikationsprozeß dadurch an, daß die weitere Zellteilung unterbleibt, wobei die eigentlich zur Querwandbildung bestimmten Kohlehydrate in Gummi übergehen. Außerdem findet nach den anormalen Geweben ein lebhafter Zuzug von assimilierten Stoffen statt, welche ebenfalls nicht zur normalen Wandverdickung, sondern zur Gummibildung verwendet werden; und zwar ist das dem Einflusse des Luftsauerstoffs zuzuschreiben, welcher (offenbar unter Mitwirkung der Oxydase) die Kohlehydrate in die sauerstoffreicheren Gummen überführt[6]). Da die erste Lamelle einer entstehenden Zellwand aus Pektin oder Pektinaten besteht, handelt es sich hier also um eine Umwandlung dieser in Gummi, was um so plausibler ist, als diese Körper außerordentlich nahe miteinander verwandt sind und beide von der Arabinsäure abgeleitet werden. Nach Grüß findet sich auch im ruhenden Holze von Prunusarten eine Hemicellulosenlamelle als Wandverdickung, ein Gemenge von Galaktan und Araban, das beim Austreiben der Bäume durch diastatische Fermente in Hemicellulosegummis (Arabin-Galaktin) verwandelt wird, die dann als solche auswandern oder durch weitere Enzymtätigkeit in Zuckerarten verwandelt werden. Die reinen Hemicellulosengummen finden also im Stoffwechsel Verwendung oder können durch weitere chemische Veränderung zu Exkreten werden. Die häufigste Veränderung ist die Aufnahme von O

---

[1]) A. B. Stevens, Amer. Journ. of Pharmacy **77**, 255—260 [1905]. — Tschirch u. Stevens, Archiv d. Pharmazie **243**, 532 [1905]; Pharmaz. Centralhalle **46**, 501 [1905].

[2]) Struve, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 162 [1872]. — Clermont u. Chautard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **94**, 1254 [1882]. — Reinitzer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 453 [1889]; **61**, 352 [1909]. — Grafe, Wiesner-Festschrift. Wien 1908. S. 253. — Béchamp, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 45 [1893]. — Lutz, Contrib. à l'étude chim. et bot. des gommes. Thèse, Paris 1895. — Garros, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 625 [1892]. — Zeisel in Wiesners „Rohstoffe des Pflanzenreiches" **1**, 60.

[3]) E. Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **19**, 473—478 [1904].

[4]) Stevens u. Warren, Amer. Journ. of Pharmacy **79**, 499—522 [1907]. Das hier gefundene Gummienzym färbt frische Guajakemulsion tiefblau, wird mit α-Naphtol purpurblau, mit Guajakol in 30 Minuten rot.

[5]) Pfeffer, Pflanzenphysiologie **1**, 477.

[6]) W. Ruhland, Zur Physiologie der Gummibildung. Berichte d. Deutsch. bot. Gesellschaft **25**, Heft 6 [1907]. — A. Raux, De Gummosis d. Amygdaleae. Diss. Amsterdam (Botan. Centralbl. **1907**, 626); hier historische Übersicht aller Theorien.

durch die COH-Gruppen des Zucker- oder Saccharo-Kolloidmoleküls, wodurch Bildung von COOH und Entstehung von Arabin- resp. Galaktinsäuren erfolgt. Das Auftreten der Sauerstoffüberträger erfolgt vor der Diastaseerzeugung, wobei aber beide Enzyme in genetischem Zusammenhang stehen. Das diastatische Ferment löst die Hemicellulose oder deren Gummis, wie dies für Traganth nachgewiesen worden ist. Werden derartige Enzyme im Übermaß erzeugt oder ihre Antikörper in zu geringem Maße entwickelt, dann bewirken sie die Ausbildung der pathologischen Gummiherde. Wahrscheinlich bewirkt auch Oxalsäureüberschuß durch reichliche Bildung oder mangelhafte Bindung an Ca ähnlich wie hydrolysierende Mineralsäuren oder natürliche Fermente die Gummosis[1]). Tatsächlich finden sich in der Umgebung der metaplasierten Gewebestellen fast gar keine Oxalatkrystalle vor[2]).

Die Vergummung betrifft (z. B. bei der Akazie) vornehmlich das Kambiform der Innenrinde und den Inhalt der Siebröhren; der Prozeß scheint durch Nässe begünstigt zu werden. In einer sehr ausführlichen Arbeit behaupten Beijerinck und Rant[3]), daß der Gummifluß auf einer durch Wundreiz verursachten abnormen Entwicklung des embryonalen Holzgewebes beruhe. Die normale Pflanze bilde cytolytische Substanzen, welche sich an der Gefäß- und Tracheidenbildung beteiligen, der Gummifluß beruhe nun auf abnormaler Steigerung der Wirkung jener cytolytischen Substanzen unter dem Einfluß absterbender Zellen; eine Anschauung, die aber vielfach (Ruhland, Sorauer) bestritten wird. Die Unterscheidung zwischen „pathologischem" und „physiologischem" Gummi rührt von Will[4]) und Tschirch[5]) her. Danach ist das Gummi des Wundholzes physiologisches Gummi, welches ohne regressive Metamorphose oder Desorganisation der Zellmembranen zustande kommt[6]). Wenn nach längerer Regenperiode Trockenheit eintritt, berstet die Rinde, Gummi fließt aus und erhärtet am Baum. Je länger am Senegal der Wüsten-Ostwind weht, um so reichlicher die Ernte. Nach Busse[7]) verdankt alles arabische Gummi sein Entstehen lediglich der Tätigkeit von Ameisen und vornehmlich großen Insekten; diese bohren Gänge durch die Rinde in das Holz, bilden hier Höhlungen, wo sie wohnen und Eier ablegen, besonders ist das bei Akazien mit hartem Holz der Fall, welche bedeckt sind mit Gummiklumpen, deren jeder einer Wunde entspricht. Nach Smith[8]) führt die Bildung des Gummi auf die Tätigkeit von Bakterien zurück. Er isolierte z. B. aus der Rinde von Acacia binervata, welche Gummi liefert, eine Reinkultur eines von ihm Bact. Acacia genannten Bakteriums. Auf den im Laboratorium üblichen Nährböden wurde Gummi erzeugt, das dieselben Reaktionen und Spaltungsprodukte wie die natürlichen Gummen ergab. Da der Mikroorganismus auf denselben Bäumen und an derselben Stelle, wo sich Gummi bildete, aufgefunden wurde, und da man in frischem Gummi große Mengen von Bakterien fand, schloß Smith, daß das Bact. Acaciae die Gummibildung verursachte, auf dieses sei die Bildung von Arabin zurückzuführen. Möglich ist es, daß alle Gummen der Arabingruppe ihren Ursprung der bakteriellen Tätigkeit verdanken, die natürlichen Gummen sind nach Smith auf diesen Ursprung zurückzuführen, sie sind keineswegs Produkte der Tätigkeit höherer Pflanzen; die Differenzen zwischen den Gummiarten beruhen auf den Verschiedenheiten der produzierenden Bakterien, Smith bekämpft die Meinung der Botaniker, daß das Gummi von der Cellulose stamme, indem sich zeige, daß Produkte der Cellulosenhydrolyse nicht zur Bildung von Gummi dienen können[9]).

Jedenfalls sind es Fermente, welche die Bildung von Gummi veranlassen. Die große Zersetzlichkeit der Gummischleime aus arabischem Gummi beruht auf der Gegenwart der eingeschlossenen Oxydase[10]). Das gegenseitige Verhältnis von Oxydase zu Amylase, erschlossen aus der Wirksamkeit gegen Guajactinktur und Stärkekleister, ist sehr verschieden.

---

[1]) P. Sorauer, Handb. d. Pflanzenkrankheiten **1**, 699. Berlin 1909.

[2]) Mikosch, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Abt. I, **115** [1906]. — W. Bennecke, Über Oxalsäurebildung in grünen Pflanzen. Bot. Ztg. **61** [1903].

[3]) M. W. Beijerinck u. A. Rant, Wundreiz, Parasitismus und Gummifluß bei den Amygdalaceen. Centralbl. f. Bakt. **15**, Nr. 12 [1905]. — Rant, Die Gummosis der Amygdalaceen. Diss. Amsterdam 1906. — Beulaygeie, Recherches sur la nécrobiose végétale. Thèse Paris 1905.

[4]) Will, Beiträge zur Kenntnis von Kern- und Wundholz. Diss. Bern 1899.

[5]) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie **1**, 208 [1889].

[6]) Délacroix, Über einige Prozesse der Gummibildung bei Zuckerrohr, Arantiaceae, Khaya senegalensis. Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 278 [1903].

[7]) Busse, Pharmaz. Ztg. **1900**, 117; **1904**, 482.

[8]) Smith, Pharmaz. Praxis **4**, 113 [1905]; Pharmaz. Ztg. **1905**, 111.

[9]) E. Schmidt, Pharmazeutische Chemie. 4. Aufl. 1901.

[10]) C. Bührer, Schweiz. Wochenschr. f. Pharmazie **44**, 543 [1906].

Die Behauptung Reinitzers[1]), die Gummiamylase enthalte einen Maltose bildenden Anteil, welcher durch Tonfilter unter Umständen zurückgehalten werden kann, bedarf noch der Bestätigung durch weitere Untersuchungen. Man kann die Enzyme dadurch entfernen, daß man die mit NaCl versetzte Lösung zunächst mit einer durch Essigsäure angesäuerten Tanninlösung fällt und dann aus dem Filtrat die Gummisubstanz durch Alkohol niederschlägt. Beide Körper quantitativ zu trennen, ist aber unmöglich, und alle Analysen von Gummisubstanzen sind daher mit unreinem Material gemacht worden.

Nach Tschirch[2]) erfolgt die Sekretbildung in der Regel ohne Mithilfe des Plasmas in einer besonderen Membranschicht. Diese Zellen erzeugen nicht das Sekret selbst, sondern nur die Substanzen, aus denen jene hervorgehen, sind also selbst sekretfrei. Diese Schicht, welche eine Bildung sui generis ist, und die stets aus Hemicellulosen der Gummi- und Schleimgruppe besteht, nennt er „resinogene Schicht". Das Gummi, welches ihr entstammt, enthält stets ein Enzym; diese regelmäßige Vergesellschaftung führt zu der Anschauung, daß die pflanzlichen Enzyme Verbindungen von Enzym mit Gummi oder gar eigentümliche Zwischenglieder zwischen den Eiweißsubstanzen und den Kohlehydraten darstellen. Jedenfalls geben alle die Pyrrolreaktion entsprechend ihrer Eiweißnatur wie die Furolprobe, die auf ein Kohlehydrat hinweist; die beiden Körper sind durch kein Mittel zu trennen. Diese Enzyme sind also keineswegs auf den Zellinhalt beschränkt, sondern kommen in der pflanzlichen Membran vor, in einer Schicht, die mit dem Plasma nicht in direkter Beziehung steht, sondern durch eine Cellulosemembran von ihm getrennt ist. Die in der resinogenen Schicht auftretenden Enzyme befähigen offenbar diese Membranschicht zu der chemischen Leistung, die in der Sekretbildung ihren Ausdruck findet. Die resinogene Schicht gehört in die große Gruppe der Cellulosine, und zwar zu den Hemicellulosen, ihren mikrochemischen Reaktionen nach zu den echten Schleimen, ist also ein Membranbestandteil, sie tritt an die Seite der Auskleidungen der Intercellularen, die zum Pektin und dem die Intercellularsubstanz bildenden Protopektin und auch zu den Intercellularschleimen, z. B. der Algen in Beziehung stehen; dadurch erscheint die bisher gezogene scharfe Grenze zwischen Zellinhalt und Zellmembran verwischt.

Aus der Unmöglichkeit, das Enzymgemisch von Gummi zu trennen, folgert Tschirch[3]), da sich der Stickstoff der Enzyme nicht auf die gewöhnliche Weise nach Lassaigne oder Kehrer nachweisen läßt[4]), daß die bisherigen Analysen der Gummen und der aus ihnen dargestellten Arabinsäuren den Tatsachen nicht vollkommen entsprechen, da sie, mit den gewöhnlichen Methoden auf N geprüft, stickstofffrei befunden worden waren. Es wurden daher die folgenden gereinigten Gummata durch Erhitzen mit KOH geprüft und festgestellt, ob ein HCl befeuchteter Fichtenspan durch die sich entwickelnden Dämpfe gerötet und Lackmuspapier gebläut wurde, andererseits auch das Eintreten oder Nichteintreten der Bläuung von Guajac-Harzemulsion geprüft (Tschirch)[5]).

1 Dezigramm Gummi aus	Dargestellt von	Pyrrolreaktion	Lackmus	Guajacreaktion
1. Japan. Lack	Stevens	sehr stark	blau	sofort stark
2. Ammoniacum . . .	„	schwach	„	nach 30—80 Minuten[6])
3. A. electum	„	mittelstark	„	„ 15—60 „
4. Gummi arabicum . .	„	„	„	„ 8—13 „
5. Asa foetida	„	stark	„	„ 1—4 „
6. A. f. electa	„	„	„	„ 1—4 „
7. Olibanum	O. Halbey	schwach	„	„ 60—120 „
8. Opoponax	Knitl	„	„	„ 30—240 „
9. Takamahac	Saal	stark	„	„ 1—12 „
10. Myrrhe	Bergmann	„	„	„ 15 Stunden
11. Galbanum	Stevens	„	„	ziemlich stark.

[1]) F. Reinitzer, Über die Enzyme des Akaziengummis und einiger anderer Gummiarten. Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, Heft 4/5 [1909]. — V. Grafe, Zur Abwehr. Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, Heft 6 [1909]. — F. Reinitzer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 164, [1910].

[2]) A. Tschirch, Die Chemie und Biologie der pflanzlichen Sekrete. Leipzig 1908.

[3]) A. Tschirch, Harze und Harzbehälter. 2. Aufl. **1**, 334.

[4]) Tschirch u. Stevens, Pharmaz. Centralhalle **46**, 501 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 408; dagegen Bach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 226 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1075; ferner E. Meininger, Archiv d. Pharmazie **248**, 171 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, 2025.

[5]) A. Tschirch, Harze und Harzbehälter. 2. Aufl. **1**, 334.

[6]) Die erste Zahl gibt an, wann die Reaktion zuerst eintrat, die zweite, wann sie die gleiche Intensität erreichte wie bei der gleichfalls geprüften Laccase.

Die aus den Gummen dargestellten sog. Arabinsäuren verhalten sich gegenüber der Pyrrolreaktion und der Lackmusprobe gleich, zeigen aber keine Oxydasereaktion mehr, da die Aktivität des Enzyms durch das Ausfällen mit HCl zerstört wird.

Sog. Arabinsäure aus	Dargestellt von	Pyrrolreaktion	Lackmus	Guajacreaktion
1. Gummi arabicum	Halbey	mittel	blau	—
2. Opoponax	Knitl	schwach	„	—
3. Asa foetida	Stevens	stark	„	—
4. Gummi arabicum	„	mittelstark	„	—
5. Japan. Lack	„	stark	„	—

Auch noch auf andere Weise als durch die Pyrrolreaktion ließ sich der Stickstoff der Gummifermente nachweisen. Erhitzt man im Verbrennungsrohr im Schiffchen und bringt vor die Substanz in die Röhre nur Kupferoxyd, keine Kupferspirale, so wird der N in Stickoxyde übergeführt, die in der vorgelegten Lauge des Kaliapparates die Nitratreaktion geben. Tschirch schlägt für die Gummifermente den Namen Gummasen vor und hält es infolge Entstehens von Pyrrol beim Erhitzen mit Kali, infolge des Umstandes, daß gerade Pyrrolderivate ihren N nicht auf gewöhnliche Art nachweisen lassen, und weil der Pyrrolkern überhaupt in zahlreichen in Lebewesen vorkommenden Produkten eine große Rolle spielt, für möglich, daß auch sie einen Pyrrolkern enthalten.

Das Gummienzym-Gemisch aus Herabol-Myrrha[1]) lieferte in verdünnter Lösung eine Trübung des Spektrums von $\lambda = 0{,}590\ \mu$ gegen Blau hin sichtbar. Erhöht man die Schichtendicke, so verdichtet sich diese Trübung zu einem breiten, undeutlich begrenzten Bande, das ungefähr von $\lambda = 0{,}470$ bis $0{,}590\ \mu$ sich erstreckt, Rot wird ungeschwächt durchgelassen. Das Blau zwischen $\lambda = 0{,}470$ bis $0{,}450\ \mu$ ist getrübt. Das Blau und Violett weiter gegen das weniger brechbare Spektrumsende hin wird absorbiert. Diese Reaktion kommt der Oxydase zu.

Auch die Oxydase des Lackgummi beim Japanlack läßt sich von diesem auf keine Weise quantitativ trennen, beim Kochen der wässerigen Lösung wird es inaktiv, fällt aber nicht durch Koagulation aus, wahrscheinlich handelt es sich hier um eine chemische Verbindung beider, nicht um ein Gemenge. Es ist bemerkenswert, daß auch bei anderen Enzymen gummiartige Substanzen als Begleiter angetroffen werden, die von den Enzymen nicht zu trennen sind[2]), ebenso verhält es sich mit der Oxydase des Weines, die als gummiartige Masse erhalten wurde[3]).

Tschirch[4]) findet in allen pathologischen Gummen Oxydasen und äußert sich zu der Frage nach den Beziehungen des Gummi zu den darin gefundenen Fermenten folgendermaßen: „Daß das Enzym vielleicht zur Bildung des pathologischen Gummis, wie sie im arabischen Gummi, dem Amygdalaceengummi und anderen vorliegen, in Beziehung steht, zeigen scheinbar die Fälle, wo Gummischleim in Form normaler Schleimmembranen von vornherein angelegt wird, wie dies z. B. bei Traganth der Fall ist. Hier handelt es sich nicht um Umwandlung von Cellulose in Gummi, auch nicht um Gummibildung aus Zucker, und hier kann auch keine Oxydase nachgewiesen werden. Es ist also bis jetzt noch nicht erwiesen, daß das Enzym, das man im Gummi arabicum und den heimischen Gummen findet, zur Gummibildung in Beziehung steht. Das einzige, was sicher ist, ist, daß es in den Gummis vorkommt.“ Daß Gummi und Oxydase in irgendeiner Beziehung zueinander stehen, nimmt aber auch Tschirch (S. 885) an. Die Oxydase des Gummi arabicum wird durch Aldehyde nicht beeinflußt[5]).

Nach Volcy-Boucher[6]) enthalten alle gummihaltigen Produkte ein lösliches, Amygdalin spaltendes Enzym. Die löslichen Gummiarten reagieren rascher als die unlöslichen. Die Schnelligkeit hängt vom Gehalt an Gummi ab, besonders wirksam sind die Gummiharze der Araucariaarten; Tannin wirkt als Verzögerer. Die gummifreien Harze sind Amygdalin gegenüber indifferent. Eine Ausnahme bildet das Kino des Pterocarpus marsupium. Das Emulsin scheint in den Gummiarten zusammen mit anderen hydrolysierenden Enzymen vorzukommen, im Moringagummi findet sich Emulsin neben Myrosin. Stickstoffgehalt einiger Gummen (E. Meininger, l. c.), größtenteils von Enzymen herrührend: 1,93% bei Gummi von Acacia Adansonii, 1,81% von Acacia Senegal, 1,57% von Feronia Elephantum, 0,92% von Anacardium occidentale.

---

[1]) Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter **1**, 405.
[2]) Bach u. Chodat, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 36 [1904].
[3]) Cazeneuve, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 406, 781 [1897].
[4]) Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter **1**, 883.
[5]) Seligmann, Zeitschr. f. Hyg. **50**, 97 [1905].
[6]) Volcy-Boucher, Bulletin de Sc. Pharmacol. **15**, 394 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1048.

Wertbestimmung:[1]) Die unter dem Gesamtnamen Gumi arabicum zusammengefaßten Ausschwitzungen der Acaciaarten finden in den verschiedensten Industrien technische Anwendung teils als Versteifungs- und Verdickungsmittel (Färberei, Appretur), teils wegen ihrer adhäsiven Eigenschaften (Tintenfabrikation) und als Klebemittel. Zur Bewertung dienen meist äußere Eigenschaften, Aussehen, Farbe, Bruch usw. Aber es ist auch schon der Versuch gemacht worden, sie nach ihrer Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Essigsäure und dem Verhalten der Lösungen gegen verschiedene Reagenzien, nach Viscosität[2]) zu klassifizieren[3]). Von der Farbe des festen Gummi kann nicht auf die Farbe der Lösung geschlossen werden, welche für die Beurteilung insofern von Bedeutung ist, als die Gummen, welche dunklere Lösungen geben, für viele Zwecke (außer als Klebgummi) ausgeschlossen sind. Die Viscosität der Gummilösungen liegt in der Nähe der Zahl 2 und schwankt nach aufwärts bis 2,6, nach abwärts bis 1,3. Auch der Säuregrad[4]) (Titration mit $^1/_{10}$ n-NaOH wurde herangezogen. Der Verbrauch an $^1/_{10}$ n-NaOH beträgt für 50 ccm Gummilösung (spez. Gew. 1,035) im Mittel 2,1 ccm. Gummen mit hoher Klebkraft zeigen auch eine hohe Viscosität, hohen Säuregrad und starke negative Drehung. Diese drei Werte müssen einen bestimmten Mittelwert (s. Fromm) erreichen, etwa: die Lösung vom spez. Gew. 1,035 soll bei 20° eine Viscosität von mindestens 2,0 und im 1-dm-Rohr eine negative optische Drehung von wenigstens 2° 30′ zeigen; 50 ccm derselben sollen zu ihrer Sättigung mindestens 2,1 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH verbrauchen; die Lösung soll Bleiessig verdicken und alkalische Kupferlösung (infolge Gehaltes an reduzierendem Zucker) nicht erheblich reduzieren. Auch das Verhalten gegen Goldlösungen kann zum Nachweis von Qualitätsunterschieden dienen[5]); auch Verfälschungen von Gummi mit Dextrin lassen sich damit feststellen; auch eine vergleichende Untersuchung von Viscosität und „Goldzahl" verschiedener Gummen wurde durchgeführt[6]). Danach ist für Gummi arabicum Viscosität 1,082, Goldzahl 0,15—4, für Traganth Viscosität 1,201, Goldzahl ca. 2. Zusatz von Gummi arabicum zu Traganth kann man folgendermaßen erkennen[7]): Setzt man zu einer abgekühlten Lösung von Traganth 1 : 30 in Wasser das gleiche Volumen einer 1 proz. Guajaclösung und einen Tropfen H_2O_2 und schüttelt, so tritt bei Gegenwart von Gummi arabicum sofort Braunfärbung auf, während sonst die Lösung farblos bleibt. Die Ursache bildet die Oxydase des arabischen Gummi. Zur charakteristischen Unterscheidung von verschiedenen Gummiarten werden die spezifischen Niederschläge mit Nesslerschem Reagens empfohlen[8]): Mandelgummi liefert nur in sehr konz. Lösung, Verdünnung 3 : 100, in der Kälte eine schmutziggrüne Emulsion, aus der sich beim Stehen ein grauer Niederschlag absetzt. In der Hitze entsteht dieser sofort, nicht aber bei Gegenwart einer Spur Weinsäure. Traganth liefert weder in der Hitze noch in der Kälte eine Fällung, setzt man aber etwas Weinsäure zu und dann erst das Nesslersche Reagens, so entsteht beim Kochen ein schmutziggelber Niederschlag.

Eine charakteristische Reaktion wurde auch für das Gummi einer Bignoniacee auf Madagaskar gefunden. Das Gummi gibt mit Persulfat eine Grünfärbung, die in Braun übergeht. Durch $FeSO_4$ entsteht ein in HCl löslicher Niederschlag[9]).

Prunoideengummi (Amygdaleengummi, Kirschgummi, Gummi nostras, gomme du pays, cherry gum). Dieses Gummi, wiewohl aus den gummiartigen Ausscheidungen der verschiedenen Steinobstsorten (Kirsch-, Pflaumen-, Aprikosen-, Mandelbäumen) bestehend, wird gewöhnlich Kirschgummi genannt. In Wasser nie vollständig löslich, sondern eine stark gefärbte Gallerte, metarabinsauren Kalk, hinterlassend. Besitzt 13—14% H_2O, 2—3,5% Asche. Das Gummi der Kirschbäume führt 52,1% Arabin und 34,9% Cerasin, die Arabinmenge ist wohl beim Pfirsich- und Mandelgummi, das sich fast völlig in Wasser löst, viel größer. Beim Er-

[1]) O. Fromm, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 143 [1901]. — K. Dieterich, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 408 [1901]. — R. Hefelmann, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **7**, 195 [1897].

[2]) Hirschsohn, Beitrag zur Unterscheidung einiger Gummisorten des Sudans. Pharmaz. Centralhalle **45**, 371, 389, 409, 433, 449, 469 [1904]. — Dalèn, Mitteil. aus d. kgl. techn. Versuchsanstalt **1894**, 149.

[3]) Fels, Chem.-Ztg. **21**, 56, 70 [1897]; **22**, 376 [1898]. — Rideal u. Youle u. Andés, Gummi arabicum und dessen Surrogate. Wien 1896, S. 27.

[4]) Williams, Chem. News **58**, 224 [1888].

[5]) R. Zsigmondy, Die hochrote Goldlösung als Reagens auf Kolloide. Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 697 [1901].

[6]) R. Zsigmondy, Gummi, Viscosität und Goldzahl. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 11 [1904].

[7]) E. Payet, Annales de Chim. analyt. appl. **10**, 63 [1905].

[8]) J. Vamwakas, Annnales de Chim. analyt. appl. **12**, 12—13 [1907].

[9]) H. Jumelle, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 170—172 [1905].

wärmen mit KOH oder $Ca(OH)_2$ löst es sich infolge Umwandlung des Metarabins auf; auch in HCl oder H_2SO_4-haltigem Wasser ist es löslich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in Galaktose und Arabinose über. Der Grad der Hydrolyse hängt mit der Stärke der Säuren (es wird die 8fache Menge 4—20 proz. Schwefelsäure oder 4—12 proz. HCl im Wasserbad angewendet) und mit der Höhe der Erhitzung zusammen. Ist die Säure jedoch zu konzentriert und wird zu lange erwärmt, so nimmt die Reduktionskraft wieder ab, was auf Reversion der entstehenden Pentosen und Hexosen beruhen dürfte. Bei gleichem Prozentgehalt wirkt HCl bedeutend stärker als H_2SO_4; 4% HCl wirkt fast so stark wie 12% H_2SO_4. Die Reversion wird bei 12% HCl schon nach 4 Stunden merklich und nach 8stündigem Kochen ist der Prozentgehalt reduzierender Substanz von 73,5 auf 58,2% gesunken. Wendet man geringere Säuremengen an, so geht die Hydrolyse um einige Prozent zurück, bei 10stündigem Kochen von 75,1 (1 : 8) auf 71,8 (1 : 6 und 62,7 (1 : 4). In der Praxis empfiehlt es sich nicht, die stärker wirkende HCl vor H_2SO_4 zu bevorzugen, weil letztere leichter (mit $CaCO_3$) wieder entfernt werden kann. Schwefelsäurehydrolyse gibt Arabinose, keine Xylose.

Pfirsichgummi gibt bei der Oxydation Schleimsäure, enthält also zweifellos Galaktosegruppen[1]), ebenso wie das *Pflaumengummi*, bei der Hydrolyse entsteht auch mehr oder weniger Arabinose[2]). Letzteres weist 15,481% Wasser auf, ist zu 79,166% in Wasser löslich. Asche 2,525%. Hydrolyse ergibt 64,699% Arabinose, 13,833% Galaktose. $[\alpha]_D$ = schwach.

Aprikosengummi: $[\alpha]_D = -1° 93'$; Wasser 16,148%, Asche 3,397%. Hydrolyse liefert 38,866% Arabinose und 19,8% Galaktose.

Andere Gummiarten: Das Gummi von *Feronia elephantum* enthält Pentosane und Galaktane, bei der Hydrolyse entstehen 35,56% Pentosen, 42,666% Galaktose. Arabinose ist nicht nachweisbar. $[\alpha]_D^{15,5} = -6,41°$ [3]). Wasser 17,752%. In Wasser löslich 91,599%. Asche 4,389%.

Das Gummi von *Cochlospermum gossypium* gibt bei der Hydrolyse 34,995% Galaktose, 25.636% Pentosen. Wasser 22,723%. In Wasser löslich 2,63%; $[\alpha]_D = +71,7°$. Asche 5,992%.

Gummi von *Mangifera indica.* Wasser 16,57%, Asche 4%. $[\alpha]_D = -25° 33'$. Hydrolyse 32,08% Galaktose, 42,87% Arabinose.

Chagualgummi (von einigen Puyaarten) gehört zu den bassorinreichsten Gummiarten. Löslichkeit in Wasser 15,83%, der gallertige Rückstand reagiert sauer; in 60 proz. Chlorhydrat zum großen Teil löslich[4]). Mit Sodalösung wird die Gallerte citronengelb (Unterschied gegenüber den anderen bassorinhaltigen Gummiarten). Der lösliche Teil verhält sich so wie der analoge Teil des Traganth. Zucker in Spuren. Wasser 13,46%, Asche 2,43%. Die durch viel siedendes Wasser erhaltene Lösung wird von Alkohol oder Fehlingscher Lösung gefällt, ohne daß letztere reduziert wird. Die konz. Lösung dreht schwach rechts. Oxydation mit HNO_3 liefert 21,25% Schleimsäure, Kochen mit 5 proz. H_2SO_4 gibt Xylose und i-Galaktose mit wenig d-Galaktose.

Gummi von *Moringa pterygosperma:* Enthält neben Bassorin, Dextrin und einer H_2O-löslichen Gummiart (analog dem löslichen Anteil des Traganth) noch in Alkohol und Äther lösliche Substanzen. 8,3% in Alkohol, vom Rückstand 7,85% in Äther löslich. Der in Alkohol und Äther unlösliche Teil löst sich fast vollständig in Alkalien, besteht vorwiegend aus Bassorin. In 60 proz. Chlorhydrat nur unvollkommen löslich, erst nach mehrtägiger Einwirkung bildet sich eine klare rotbraune Lösung. Wasser 11,71, Asche 1,81%.

Gummi von Melia Azadirachta (heimisch in Indien, Ceylon, malaiischer Archipel). Kleine, glänzende, hellgelbe Stücke, durchsichtig. Enthält 15,41% HO, 2,99% Asche (darin 0,76% CaO, 0,294% MgO). In Wasser bis auf 0,27% Rückstand leicht löslich. $[\alpha]_D = -57,16°$ (p = 7,958). Die wässerige 15 proz. Lösung reagiert sauer, wird durch Bleiacetat nicht, dagegen von Bleiessig gefällt, reduziert Fehlingsche Lösung schwach, enthält Oxydasen, scheidet mit $FeCl_3$ gelatinöse Flocken ab, gibt die Biuret- und die Vanillin-HCl-Reaktion. Mit einigen Tropfen HNO_3 gekocht, gibt es gelbe Flocken, mit dem Millonschen Reagens einen weißen, im Überschuß des Reagens löslichen Niederschlag. Wird diese Lösung gekocht, tritt violette Färbung und Abscheidung violetter Flocken ein. Der Gummi enthält 11,11% Galaktan, 26,27% Pentosane, Hydrolyse ergibt l-Arabinose und d-Galaktose, ist also ein

---

[1]) Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2576 [1890].
[2]) P. Lemeland, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **21**, 289 [1905].
[3]) Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, II, 1571 [1898].
[4]) Wiesner, „Rohstoffe des Pflanzenreiches“ I.

Galakto-Araban, in welchem Galaktan und Araban ungefähr im Verhältnis 1 : 2 steht. Stickstoffgehalt 4,49% (E. Meininger).

Der *Gummi aus Rhus vernix L.* (Stevens und Warren)[1]) liefert bei 8stündigem Kochen mit 2proz. H_2SO_4 einen nicht krystallisierbaren, nicht vergärbaren, rechtsdrehenden Zucker, der Fehlingsche Lösung, nicht aber Barfolds Cupriacetatlösung verändert. Der gereinigte Gummi enthält beträchtliche Mengen N, der durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol nicht entfernt werden kann.

Perugummi ist keine eigentliche Gummiart, sondern das zerkleinerte Gewebe einer knollenförmigen Wurzel (oder Rhizons). Es setzt sich nur aus parenchymatischen Elementen zusammen und steht in chemischer Hinsicht dem Salep (s. dieses) nahe. Wasser 12,72%, Asche 4,82%. Wasser löslich 72,54%, wovon 33,97% durch Alkohol und Bleizucker fällbar sind. Von der unveränderten Substanz löst Alkohol 48,69% [2]).

La-Platagummi[2]) liefert 55,31% Pentosan, 0,62% Galaktan. Zur Hydrolyse werden 400 g Gummi mit 3,2 l Wasser und 100 g konz. H_2SO_4 12 Stunden mäßig warm, dann 8Stunden im Wasserbad digeriert. Dann mit $CaCO_3$ neutralisiert, vom Gips befreit und zur Zerstörung der Hexosen mit 30 g Preßhefe vermischt. Mäßige Gärung. Nach 2 Tagen das Filtrat eingedampft, das Gummi mit Alkohol ausgefällt. Bei der Krystallisation scheidet sich zunächst Mg-Lactat ab, Milchsäure entweder aus dem Gummi gebildet oder aus der Hefe, dann folgt Arabinose und Xylose; enthält also Araban und Xylan (neben wenig Galaktan) in gleicher Menge.

Westafrikanisches Gummi enthält 29,53% Pentosane, 22,58% Galaktane. Hydrolyse gibt Arabinose, keine Xylose (die Galaktose wird bei der Gärung größtenteils zerstört).

Ostafrikanisches Gummi enthält 29,53% Pentosane und 22,58% Galaktan. Hydrolyse gab Arabinose, keine Xylose.

Myrrhengummi gab mit der 8fachen Menge 3,7proz. HCl 6 Stunden am Wasserbad erhitzt, die Säure mit Bleicarbonat und Bariumhydroxyd neutralisiert, das Gummi mit Alkohol ausgefällt, nach Impfen des Sirups mit Xylose schnell diesen Zucker, aus der Mutterlauge ließ sich nach Reinigung Arabinose darstellen, also viel Xylan neben wenig Araban. Es enthält 14,44% Pentosane neben 12,14% Galaktan (Galaktose, Arabinose, Xylose). Die Hydrolyse mit Sulfitlauge führte hier, da sie im Autoklaven bei 115—135° ausgeführt werden muß, zu nicht befriedigenden Resultaten, da wohl die Umwandlung der Pentosane in Pentosen bei der höheren Temperatur und längerem Erhitzen eine vollständigere ist, die Produkte aber oberhalb 135° unrein werden. Es wird aus Myrrhe durch Extraktion mit Alkohol gewonnen und enthält nach Köhler Dextrose, Galaktan- und Pentosangruppen[3]).

Das Gummi einiger *Bromeliaceen*[4]): Bei Zusatz von Alkohol weist es eigentümliche Schaumstruktur auf nach Art eines Zellengewebes, das beim Kochen mit Kali verschwindet, manchmal feine körnelige Fällung. Mit Anilinblau, Gentianaviolett, besonders mit Rutheniumrot färbt es sich, mit $FeSO_4$ geben die braungefärbten Gummiräume von Aechmea miniata var. Discolor eine auf den Gehalt von eisengrünendem Gerbstoff deutende Schwarzgrünfärbung. Das Gummi in den Höhlungen des Stammes von Quesnelia roseo-marginata wird mit Jodwasser oder Jodkali prächtig grün. Die Färbbarkeit mit dem Manginschen Reagens Rutheniumsesquichlorid[5]), mit welchem sich nach diesem Autor die von Pektinstoffen abstammenden, aber nicht die von Cellulose- und Calloseverflüssigungsprodukten sich ableitenden Gummiarten und Schleime ausfärben, läßt es als Umwandlungsprodukt von Pektinstoffen erscheinen. Ein Teil der Gummiherde wenigstens verdankt der schizo-lysigenen Bildungsweise seine Entstehung, indem zunächst ein schizogener Kanal erzeugt wird, dessen Randpartien sich nach und nach auflösen. Ein solcher Vorgang spielt auch meistens (Mikosch) bei der Entstehung des Kirschgummi mit. Es verdankt seine Entstehung hauptsächlich der Membranmetamorphose, welche von außen nach innen ähnlich wie bei Gummi arabicum fortschreitet; aber auch der Zellinhalt nimmt Anteil an der Bildung des Gummi, gewisse Gewebselemente scheinen für die Gummibildung besonders dis-

---

[1]) Stevens u. Warren, Amer. Journ. of Pharmacy **79**, 499 [1907].

[2]) Beckerhinn, Dinglers polytechn. Journ. **193**, 163 [1870]. — Wiesner, Gummi und Harze. S. 52.

[3]) Hauers u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3310 [1903].

[4]) K. Boresch, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **117**, Abt. I [1908].

[5]) Mangin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 653 [1893].

poniert zu sein, die Gummibildung selbst ist hier wahrscheinlich als pathologischer Vorgang anzusehen.

Folgende Tabelle vereinigt die Konstanten für einige Gummen (Lémeland).

	Wasserl. Anteil bez. auf Trockengew. in Proz.	Unlöslich in H_2O in Proz.	Drehungsvermögen $[\alpha]_D$	Wasser in Proz.	Asche in Proz.	Galaktane in Galaktose in Proz.	Pentosane in Pentosen in Proz.
Mangifera indica	39,36	60,64	—25° 33′	16,57	4,005	30,36	42,065
Aprikosengummi	91,17	8,83	—1° 93′	16,148	3,397	23,601	48,574
Pflaumengummi	79,166	20,834	schwach	15,481	2,525	13,366	76,343
Gezireh	100	—	+45°	9,048	4,129	27,852	47,629
Brasil	92,169	7,831	+46° 94′	12,75	2,293	20,63	70,27
Kordofan	100	—	—26° 20′	15,08	2,59	35,718	41,132
Cochlospermum gossypium	2,63	97,37	+77° 152′	22,723	5,992	45,285	33,173
Feronia elephantum	91,599	8,401	—6° 41′	17,752	4,389	51,839	40,161

	Gesamtzucker, Maximalreduktionsvermögen, ausgedrückt in invert. Zucker in Proz. d. Trockengew.	In Krystallen abgeschiedene Zuckerart	Oxydase	Differenz zwischen Gesamtzucker u. Summe Galaktose + Arabinose
Mangifera indica	85,6	Arabinose	direkte	12,225
Aprikose	78,749	"	indirekte	6,574
Pflaume	94,813	"	"	5,104
Gezireh	77,826	"	"	2,345
Brasil	94,996	"	direkte	4,096
Kordofan	82,391	"	indirekte	5,541
Cochlospermum gossypium	78,651	Galaktose	keine	— 0,013
Feronia elephantum	82,991	"	indirekte	— 9,008

Entstehung des Prunoideengummi: Es wird heute entsprechend den Untersuchungen von A. Wigand allgemein angenommen[1]), daß das Gummi im Holzgewebe, vorzugsweise aber in der Rinde der verschiedenen Steinobstbäume, durch chemische Umwandlung der Zellmembran resp. Stärkekörner gebildet wird. Die so entstandenen Gummimassen quellen bei gesteigerter Wasserzufuhr stark auf, pressen sich durch die Rinde hindurch, gelangen bis an das Periderm, durchbrechen dasselbe und ergießen sich an der Außenfläche der Baumrinde, woselbst sie erstarren und die bekannten, der Rinde fest aufsitzenden halbkugelförmigen, nierenförmigen Stücke des Kirschgummi bilden. Allerdings ist die Menge des durch Membranmetamorphose erzeugten Gummis so gering, daß das Vorhandensein der ganz bedeutenden Gummimassen durch diesen Prozeß allein nicht erklärt werden kann; vielmehr wird die Hauptmasse des Gummi im Innern von durch die kambiale Tätigkeit vorgebildeten, nur dem Zwecke der Gummibildung dienenden Elementen erzeugt. Der Ausgangspunkt der Gummibildung ist die kambiale Region, dort sind die Gummiherde zu suchen, und zwar an bestimmten Stellen des kambialen Holzgewebes, wo sich nestförmig angeordnete Gruppen von anormalen Parenchymzellen (Gummizellen) bilden. Die anormale Tätigkeit des Cambiums hat ihre Ursache in dem durch den Schnitt hervorgerufenen Wundreiz, die Reaktion kann mehrere Jahre später erst in Erscheinung treten. Nach diesem anormalen Gewebe findet ein lebhafter Zug von assimilierten Stoffen statt, welche nicht zur normalen Wandverdickung, sondern zur Gummibildung verwendet werden. Das

[1]) A. Wigand, Pringsheims Jahrb. **3**, 115—182 [1863], zit. nach K. Mikosch, Untersuchungen über die Entstehung des Kirschgummi (Sitzungsber. d. Wiener Akad. **115**, Abt. I [1906]), der dieser Abschnitt größtenteils entnommen ist.

Gummi entsteht in der lebenden Substanz der Gummiparenchymzellen, wird von dem Plasma als Lösung zwischen Hautschicht und primärer Membran ausgeschieden und hier unter dem Einflusse des Plasmas zum Teil in wasserunlösliches, aber darin quellbares Gummi (Cerasin) umgewandelt. Der Prozeß geht in der Zelle zentripetal vor sich. Die primären Membranen bleiben lange erhalten und werden erst später gelöst. In den Gummiparenchymzellen treten vor der Gummibildung Gerbstoff-Phloroglucinkörper auf, die später wieder verschwinden.

Die Gummiparenchymzellen einer Gruppe vergummen einzeln; es findet sich dann nach Auflösung der primären Membran an Stelle der Zelle ein mit Gummi erfüllter lysigener Raum vor, häufiger aber entstehen in einer Parenchymgruppe schizogene Intercellularen; in den den Intercellularraum begrenzenden Zellen geht die Gummibildung einseitig, an der dem Intercellularraum anliegenden Seite vor sich. Dort kommt es zu kappenförmigen Bildungen, die in den ersten Entwicklungszuständen stets durch die primäre Membran vom Intercellularraum getrennt sind. Nach Lösung der primären Membran treten die gequollenen Gummimassen in den Intercellularraum und erfüllen denselben als farblose homogene Masse; es sind also schizolysigene Gummiräume. Das Cambium erzeugt neues Gummiparenchym, welches wieder zu Gummiräumen wird, schließlich werden die angrenzenden Markstrahlen in den Umwandlungsprozeß einbezogen und die vorhandene Stärke sowie die bereits verdickten normalen Membranen in Gummi umgebildet. Das durch die Membranmetamorphose erzeugte Gummi entspricht stets dem in Wasser unlöslichen Anteil des Kirschgummi, während das im Inhalte der Zellen entstandene in Wasser lösliches Gummi ist, das sich wohl innerhalb der Zelle in die unlösliche Modifikation umwandeln kann. Die Gummibildung beginnt in der Membran stets in den Verdickungsschichten, schreitet von hier nach unten fort; zuletzt werden die primären Membranen gelöst. Die auffallend großen Mengen von Kirschgummi finden ihre Erklärung darin, daß bei den Amygdaleen infolge von Verwundungen teils vom Cambium, teils von den lebenden Rindenmarkstrahlen anormale parenchymatische Gewebe ihre Entstehung nehmen, durch deren Lebenstätigkeit immer neue Gummimengen produziert werden. Bei vorgeschrittenem Prozesse werden wohl auch die Membranen vorhandener Gewebe in Gummi umgewandelt; hier beginnt aber die Gummibildung niemals in der primären Membran, sondern sie geht von den Verdickungsschichten aus. Nicht selten sind fast sämtliche Gefäße des Holzes mit Wundgummi erfüllt, das Holz ist dann graubraun gefärbt; meist folgen noch tiefer eingreifende Veränderungen, die sich in dem jungen, durch Tätigkeit des Cambiums nach Beginn der Krankheit gebildeten Holze einstellen. Dort befinden sich aus abnormem Holzparenchym bestehende Gewebskomplexe von rundlichem Querschnitt, deren Zellen sich ihrer Gesamtmasse nach in Gummi umwandeln und so mit Gummi erfüllte Kanäle, „Gummidrusen", bilden; freilich sind diese meist von Markstrahlen begrenzt und stoßen vorn und hinten an annähernd normales Gewebe. Die Hauptmasse des Gummi stammt aus der sekundären Rinde, in welcher nicht nur die dünnwandigen Elemente, sondern auch die dickwandigen Bastfasern zu Gummi zerfließen. Nur das Korkgewebe des Periderms bleibt verschont. Mit Phloroglucin-HCl, Anilinsulfat färben sich die Gummimassen in der Nähe der verholzten Zellen rot resp. gelb, die Anwesenheit von Holzsubstanzen anzeigend, gegen die Mitte der Gummidrusen zu verschwindet diese Reaktion. Das eigentliche (aus der Desorganisation der gesamten Zelle hervorgehende) Kirschgummi unterscheidet sich wesentlich von Wundgummi, vor allem verquillt es in Wasser. Entgegen der Anschauung Tschirchs[1]), welcher die Sekretbildung stets in einer bestimmten, vom Plasma durch eine Cellulosewand getrennten Membranschicht, der resinogenen Schicht, vor sich gehend findet, geht nach Mikosch die Gummibildung direkt vom Plasma aus und ist durch die Tätigkeit des lebenden Plasmas bedingt.

Nach A. Raux[2]) gibt es einen lacunären und einen cellulären Gummifluß bei Amygdaleen. Nur ersterer veranlaßt das Auftreten größerer Mengen Gummi und wird als Gummosis bezeichnet.

Drei Bedingungen müssen für dessen Entstehung erfüllt sein: 1. Neubildung von Geweben, 2. Verholzungsprozesse, 3. Wundreiz durch Nekrobiose. Letztere wird entweder von ungünstigen physiologischen Einflüssen oder von pflanzlichen oder tierischen Parasiten verursacht. Hauptsächlich findet die Gummosis statt an der Stelle, wo die zwei ersten Bedingungen erfüllt sind, namentlich im Cambium. Folgende Parasiten, die durch Einschnitt bis ins Cambium gebracht wurden, veranlassen Gummifluß:

---

[1]) Tschirch, Harze und Harzbehälter. Leipzig 1900.

[2]) A. Raux, Diss. Amsterdam 1906; Botan. Centralbl. **107**, 626 [1907].

Clasterosporium carpophilum Aderh.
Monilia cinerea Schröter.
Valsa leucostoma (charakteristisch bei dieser ist die Bildung von Gummiblüten unterhalb der Borke).
Botrytis cinerea Pers.

Außerdem noch unter den Tieren Grapholita Wolberiana, deren Exkremente giftig sind.

Auch ohne Infektion, durch Einschnitt, Gipfelabbrennen usw. können sich Gummikanäle im Cambium ausbilden. Doch steht diese Erscheinung unter dem Einfluß der Jahreszeit und des Alters des Astes.

Der lacunär im Cambium gebildete Gummi kann sekundär durch das neu entstehende Holz in den Holzkörper hereingebracht werden. Cambium und Markstrahlzellen werden aufgelöst, was die Entstehung der Kanäle veranlaßt. Der Wundreiz pflanzt sich stärker vertikal als horizontal, stärker in die Höhe als in die Tiefe fort. Dadurch entstehen charakteristische Gummiellipsen.

Die Gummen der Gummiharze:[1]) Zu den Beisubstanzen, welche den eigentlichen Harzkörper begleiten, gehören als eigenartigste Bestandteile das Gummi mit seinen Enzymen. In den Sekretbehältern findet sich ein an Schleimsubstanzen reicher Belag (die resinogene Schicht), auf welchen die Gummen, welche die Harze begleiten, zurückgeführt werden können. Nun enthalten nicht alle, in schizogenen Sekretbehältern gebildeten Harze (z. B. Coniferen) Gummen, während z. B. die Umbelliferenharze sehr gummireich sind. Bei den Coniferen ist aber der Schleimbelag von Anfang an gering und wird frühzeitig resorbiert, während er bei Umbelliferen stark entwickelt ist und lange erhalten bleibt; beim Anschneiden der Kanäle fließt hier die Schleimschicht samt den Harzen aus.

Das Gummi der Umbelliferenharze ist mit dem arabischem Gummi verwandt, aber nicht identisch damit; eine Drehung der Polarisationsebene ist nicht vorhanden. Die dem genannten Buch von Tschirch entnommene Tabelle gibt eine Übersicht über das bisher Ermittelte:

	C	H
Arabinsäure aus arabischem Gummi von Guèrin-Varrey[2]) .	43,81	6,20
„ „ „ „ „ Neubauer[3])	41,97	6,51
„ „ „ „ „ Halbey[4])	44,—	6,6
„ „ Ammoniacumgummi „ Frischmuth[5]) . . .	44,66	6,41
„ „ Galbanumgummi „ „ . . .	44,46	6,41
„ „ Myrrhengummi „ „ . . .	46,27	6,39
„ „ Olibanumgummi „ Halbey[6])	43,81	6,26
„ „ Myrrhengummi „ Köhler[7])	44,20	5,91
„ „ Opoponaxgummi „ Knitl[8])	43,17	6,42
„ (Metapektinsäure) aus Zuckerrüben von Scheibler[9])	41,7	6,6
	41,9	6,5
	41,6	6,7
	41,8	6,7
	41,8	6,5
„ „ „ „ (rechtsdrehend) von Scheibler[9])	42,0	6,6

	C	H
Die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ verlangt	42,11	6,43
„ „ $C_6H_{10}O_5$ „	44,44	6,17

Diese Werte stimmen nicht gut miteinander überein, und es dürfte sich auch hier um Gemische handeln, so wie Scheibler aus dem differenten Drehungsvermögen der Arabinsäure

[1]) A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. 2. Aufl. I. Leipzig 1906.
[2]) Guèrin-Varrey, Annales de Chim. et de Phys. [2] **52**, 259 [1832].
[3]) Neubauer, Journ. f. prakt. Chemie **62**, 193 [1854].
[4]) Halbey, Archiv d. Pharmazie **236**, 152 [1898].
[5]) Frischmuth, Diss. Dorpat 1892.
[6]) Halbey, Archiv d. Pharmazie **236**, 111 [1898].
[7]) Köhler, Archiv d. Pharmazie **228**, 293 [1890].
[8]) Knitl, Archiv d. Pharmazie **228**, 293 [1890].
[9]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 618 [1873].

aus den verschiedenen Gummi arabicumsorten des Handels schließt, daß die Arabinsäure aus Gummi ein Gemisch zweier, eines rechts- und eines linksdrehenden Körpers ist, von denen nur der eine Arabinose liefert. Arabinsäure aus Gummi arabicum drehte:

	Grad Ventzke	[α] =
I	—39,59	—29,2
II	—40,63	—30
III	+50,53	+37,3
IV	+62,52	+46,1
V	—39,07	—28,8
VI	+57,43	+42,4

Auch die Arabinsäure (Metapektinsäure) aus Rüben drehte bald rechts, bald links.

Am meisten nähern sich die Werte von Scheibler für Metapektinsäure denen Neubauers für Arabinsäure, während die für Gummen der Gummiharze zum Teil untereinander übereinstimmen und auch mit der von Halbey gefundenen prozentischen Zusammensetzung der Arabinsäure aus Gummi arabicum. Letztere nähert sich der Formel $C_6H_{10}O_5$. Die Metapektinsäure der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Im *Harz von Ammoniacum* (dem eingetrockneten Milchsaft von Dorema Ammoniacum) fand Frischmuth[1]) 11% Gummi (mit 2,51% Asche) von der Zusammensetzung $[C_5H_8O_4(C_6H_{10}O_5)_2]_n$. Bei der Hydrolyse entsteht Galaktose, Arabinose, Glykose und vielleicht noch eine andere Zuckerart (auf Mannane hindeutend, d-Mannose).

Das Harz wird wiederholt mit 90proz. Alkohol extrahiert, der Rückstand in Wasser gelöst und die heiß filtrierte, mit HCl angesäuerte Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt, was mehrfach wiederholt wird. Weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° 7,36% H_2O, mit 20proz. HCl behandelt ergibt es Huminsubstanz und Lävulinsäure, bei Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure. $[\alpha]_D = -32,825°$. Bei der Hydrolyse mit verdünnter H_2SO_4 entsteht eine Säure, welche Fehlingsche Lösung reduziert.

Das *Myrrhengummi*[2]) gab beim Kochen mit HCl Lävulinsäure, mit HNO_3 Schleimsäure und Zuckersäure, die Destillation mit HCl lieferte Furol, Hydrolyse mit verdünnter H_2SO_4 41,67% Zucker, der ein bei 170° schmelzendes Osazon ergab.

Das aschefreie Gummi[3]) hatte die Zusammensetzung 44,20% C, 5,91% H, Formel $C_6H_{10}O_5$. Bei der Hydrolyse ergaben sich drei Zucker mit den Osazonen Schmelzp. 188—190°, 203°, 158° entsprechend Galaktose, Dextrose, Arabinose. Schleimsäure 13,66%, Zuckersäure 14,7%. Die Lassaignesche und Kehrersche Stickstoffprobe verläuft negativ, dagegen gibt es mit trocknem KOH erhitzt, Pyrrol (Tschirch); es gelingt auf keine Weise, das Gummi vom Enzym zu trennen, das Gemisch gibt die Reaktionen einer Oxydase, liefert 5,15% Asche, die Ca und Mg enthält. Bleiacetat erzeugt in der Lösung Trübung, Bleiessig Fällung, ebenso HCl und Alkohol. Fehlingsche Lösung wird nur in der Wärme reduziert. Vanillin + HCl erzeugt kirschrote Färbung. Es ist unlöslich in Alkohol und Äther (60%), löslich in Wasser[4]). Hauers und Tollens[5]) finden viel Xylan und kleine Mengen Araban (14,44%), Pentosan (Xylose, Arabinose) und 12,14% Galaktan (Galaktose). Das Harz führt bis 12% des weißen, amorphen, besonders leicht in heißem Wasser löslichen Gummi. $[\alpha]_D = +29,84°$.

Das Gummi des *echten Tacamahac*[6]) hinterbleibt nach Lösung des Rohharzes in Äther und Lösen des mit Alkohol extrahierten ätherunlöslichen Anteiles in Wasser als trübe, schleimige, leicht rotgelbe Lösung. In Alkohol eingegossen, fällt ein braungelber Niederschlag, der nach wiederholter Reinigung durch Lösen und Wiederausfällen, Filtrieren über Tierkohle als

---

[1]) Frischmuth, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **36**, 542, 617 [1897]; Chem. Ztg. **21**, Ref. 289 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, II, 979; **1898**, I, 36. — Tschirch u. Luz, Archiv d. Pharmazie **233**, Heft 7, 540 [1895]. — Tschirch u. Conrady, Galbanumharz. Archiv d. Pharmazie **232**, Heft 2 [1894]. — Tschirch u. Hohenadel, Sagapen. Archiv d. Pharmazie **233**, 259 [1895]. — Hohenadel, Diss. Bern 1895. — Tschirch u. Polášek, Asa foetida. Archiv d. Pharmazie **236**, 125 [1897]. — Polášek, Diss. Bern 1897. — Tschirch u. Knitl, Opoponax. Archiv d. Pharmazie **237**, 256 [1899].

[2]) Frischmuth, Diss. Dorpat 1892.

[3]) Köhler, Archiv d. Pharmazie **232**, 291 [1890].

[4]) Tschirch, Archiv d. Pharmazie **243**, 641 [1905].

[5]) Hauers u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3306 [1903].

[6]) Tschirch, Die Harze usw. S. 418, 849.

weißes, geschmack- und geruchloses, wasserlösliches Pulver erhalten wird, dessen Asche 2,86%, Ca aber kein Mg enthält. Gummigehalt ist 3%. Asche 4,15%. Bleizucker erzeugt milchige Trübung, Bleiessig starke Fällung, ebenso Alkohol + HCl, $FeCl_3$ flockige Abscheidung; kalte Fehlingsche Lösung Verdickung ohne Reduktion, Boraxlösung schwache Verdickung, Ammonoxalat starke Trübung, Eindampfen mit verdünnter Säure Bildung von reduziertem Zucker. Die Säure des Gummi wurde nach Ansäuern mit HCl durch Eingießen in starken Alkohol als rein weißes, geschmack- und geruchloses aschefreies Pulver erhalten, das in Wasser nur gallertartig aufquoll, sich erst nach Zusatz von KOH völlig löste. Zusammensetzung: 44,49% C, 6,04% H, Formel: $C_6H_{10}O_5$.

Das Gummi aus *Gummigutt*[1]): Der Rückstand der Alkoholextraktion der Droge ist eine schmutzigbraune klebrige Masse, die nach dem Filtrieren durch ein Tonfilter in eine Mischung von 90 T. Alkohol + 10 T. Äther gegossen wurde, wobei der Gummischleim nicht ausgefällt wurde, sondern mit dem Ätheralkohol eine weiße, milchige Flüssigkeit bildete, die erst auf Zusatz von HCl den Gummi ausfallen ließ, der nach entsprechender Reinigung als weißes, wasserlösliches aschefreies Pulver erhalten wurde, dessen Lösung saure Reaktion besitzt. Alkohol + HCl gibt starke weiße Fällung, Bleiessig schwache Trübung, Boraxlösung läßt die Lösung klar, ebenso Ammonoxalat, $FeCl_3$ gibt in der Wärme dunkelgefärbte flockige Ausscheidung. Fehlings Lösung wird in der Wärme reduziert, Bleizucker gibt nach einiger Zeit schwache Trübung. Analysenzahlen: 44,68% C, 6,62% H, Formel $C_6H_{10}O_5$. $[\alpha]_D = -6° 4'$. Dadurch unterscheidet sich die Arabinsäure des Gummigutts wesentlich von den Gummen der anderen Gummiharze, während sie sich ihnen in ihrer Zusammensetzung anschließt. HNO_3 liefert Schleimsäure, daneben Oxalsäure und Weinsäure. Gummimenge: 16%; Asche des Rohgummi (vorwiegend Ca, weniger Mg): 1,02%.

Das Gummi des *Japanlacks*[2]): Durch Extrahieren des Lacks mit kochendem Wasser, Eindampfen der filtrierten Lösung. Farblose brüchige Masse. Zusammensetzung: 42,47% C, 6,40% H ($C_{12}H_{22}O_{11}$) analog der Arabinsäure. Enthält aber reichlich Asche: 0,48% Si, 7,85% Al, 44,77% Ca, 5,79% Mg, 13,68% K, 1,13% Na. Yoshida faßt das Gummi als ein K-Ca-Mg-Al-Salz der Arabinsäure auf. Die Lösung reduziert nach der Inversion Fehlings Lösung, es entsteht Dextrose. Nach Bertrand besteht die Laccase des Japanlacks fast ganz aus einem Gummi, färbt sich mit Orcin + HCl violett, gibt mit HNO_3 Schleimsäure, bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren Galaktose und Arabinose. Die Asche ist reich an Mn; Araban + Galaktan: 84,95%. Nach Tschirch[1]) liefert Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure, Oxalsäure, Weinsäure. Hydrolyse lieferte nicht krystallisierenden, rechtsdrehenden, reduzierenden, unvergärbaren Zucker, nach dem Osazon als r-Sorbosazon und l + r-Sorbosazon (Schmelzp. 162 bis 164°, resp. 157°) charakterisiert. Nach der Methode von Tollens erhitzt, liefert das Lackgummi Furol. Die Analyse ergab: 41,693% C, 5,958% H, 0,608% N, Asche 5,19%. Auf gewöhnliche Art ist der N nicht nachzuweisen, dagegen treten die Pyrrolreaktionen sehr intensiv ein, auch Oxydasen sind vorhanden.

Das *Chiclegummi*[3]), der eingedickte Milchsaft von *Achras Sapota* L., wird zu Kaugummi (chewing gum) verwendet. Er enthält[4]) oxsalsaures Ca nebst etwas schwefelsaures und phosphorsaures Ca: 9%, Arabin 10%, Zucker 5%, wasserlösliche Ca-, Mg-, K-Salze: 0,5%, Harz 75%. Das Arabin, durch Auskochen des Chicle mit Wasser, Fällen mit Alkohol ergab: 43,39% C, 6,24% H ($C_6H_{10}O_5$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$). Durch Zusatz einer Gerbsäurelösung vor dem Fällen erhielt Tschirch das anfangs braune Gummi völlig ungefärbt; durch Gerbsäure fällbare Eiweißstoffe sind nicht vorhanden. Gummiquantum 9%. Es gibt die Kohlehydrat- und die Furolreaktionen. Oxydasereaktionen treten nicht ein; das Gummi ist optisch inaktiv, Asche 3,76%.

Pararabin $C_{12}H_{22}O_{11}$ (?) findet sich in den Zellengeweben der Runkelrübe und Möhre[5]) und soll bis 54% vom Rübenmark ausmachen, es steht in naher Beziehung zu den Pektinsubstanzen des Rübenmarks, ohne daß aber die verwandtschaftlichen Verhältnisse genau erforscht wären. Auch die aus Seealgen und Tangen bereitete, aus China stammende Pflanzengallerte Agar-Agar[6]) soll zum größten Teil daraus bestehen, ebenso wie auch der Thallus anderer Algen, die Gallerten mancher Fucusarten, z. B. das sog. Ceylonmoos; es findet sich ferner zu

---

[1]) Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. S. 418, 849.

[2]) Yoshida nach Tschirch, Die Harze usw. S. 859.

[3]) Prochazka u. Erdmann, Pharmaz. Journ. **9**, 1045, 1065 [1879].

[4]) A. Tschirch u. E. Schereschewski, Annalen d. Pharmazie **243**, 378—393 [1888].

[5]) Reichardt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **25**, 803 [1875]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 807 [1875].

[6]) Greenish, Chem. Centralbl. **1881**, 649.

2—3% auch in der Wurzel des nordamerikanischen Carum Gairdneri (Yamp)[1]) und zu 0,5 bis 0,7% in den Samen der ostindischen Randia dumetorum[2]). Ferner in Gelidium corneum (daher auch **Gelose** genannt), in Plocaria lichenoides[3]). Aus Gelidium kann es folgendermaßen gewonnen werden: Die Pflanze wird nacheinander mit kalter verdünnter HCl, mit H_2O und sehr verdünntem NH_4OH behandelt, dann mit Wasser ausgekocht, das Pararabin scheidet sich beim Erkalten als durchsichtige Gallerte aus. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren. Eine Lösung in 500 T. siedenden Wassers erstarrt nach dem Erkalten gallertartig, ein Zusatz von Säure oder Salzen verhindert das Gelatinieren[4]), indem dadurch die Erreichung des Sättigungspunktes, an den die Entstehung der Gallerte gebunden ist, hinausgerückt wird. Zuckerzusatz beschleunigt die Gelatinierung, erhöht aber die erforderliche Temperatur. Die Lösung in kaltem Wasser dreht nach links, bei längerem Erwärmen tritt Rechtsdrehung ein. Beim Erhitzen mit H_2O auf 150—160° entsteht ein Huminkörper[5]) und eine linksdrehende Substanz, die Fehlingsche Lösung stark reduziert. Aus Rübenbrei stellt man es in der Weise her, daß der abgepreßte Rübenbrei mit Wasser und dann mit Alkohol völlig ausgewaschen, dann mit 1% HCl digeriert und schließlich die saure Lösung mit starkem Alkohol gefällt wird. Reines Pararabin ist ein weißes zerreibliches Pulver, in Wasser zu einer Gallerte aufquellend, in verdünnten Mineralsäuren löslich und aus dieser Lösung durch Alkohol und Alkalien fällbar; es besitzt keine sauren Eigenschaften, löst sich bei Behandlung mit heißen Alkalilaugen langsam auf, wobei es in Arabinsäure übergeht. Mit Ätzkali geschmolzen ergibt es CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und eine zyklische Säure. Mit HNO_3 oxydiert liefert es Oxalsäure, Weinsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, was auf die Anwesenheit galaktosebildender Gruppen hinweist. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure wird bisweilen kein Zucker, jedenfalls nicht Arabinose, gefunden, Agar-Agar allerdings liefert dabei Galaktose[6]) und das Pararabin des Ceylonmooses Galaktose und d-Glucose. Mit Baryt und Blei entstehen $(C_{12}H_{20}BaO_{11})_2 + 3\,H_2O$ und $(C_{12}H_{21}O_{11})_2Pb$ als unlösliche Verbindungen.

Holzgummi (Xylan) findet sich in gewissen Hölzern[7]), namentlich sind die Buchenarten und von diesen wieder die Rotbuche sehr reich daran[8]). Aber auch andere Laubhölzer wie Esche, Birke, Erle, Eiche, Weide, Kirschbaum können es aufweisen[9]), in sehr geringer Menge ferner die Nadelhölzer, denen es früher abgesprochen wurde[10]), namentlich das Jungholz von Pinus[11]). Der Bienenhonig, welcher aus solchen Wäldern stammt, enthält ebenfalls Xylan. Verfaulte Hölzer sind weit ärmer an Holzgummi als die frischen[12]). Merkwürdig ist das Vorkommen im Kirschholz, da das Kirschgummi bei der Hydrolyse nur Spuren Xylose liefert[13]) oder statt dieser Pentose nur Arabinose[14]). Die Bastgewebe der Linde und Birke[15]), das Mark

---

[1]) Trimble, Chem.-Ztg. **15**, Ref. 344 [1891].

[2]) Vogtherr, Archiv d. Pharmazie **232**, 489 [1894].

[3]) Payen, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1859**, 562. — Levites, Chem.-Ztg. **25**, 1130 [1901].

[4]) Morin, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1880**, 1010.

[5]) Porumbaru, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1880**, 1011.

[6]) Bauer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 375 [1884]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **14**, 154 [1885].

[7]) Poumarède u. Figuier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **23**, 918 [1846]; **25**, 17 [1847]. — Thomson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 146 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2168 [1879].

[8]) Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 145 [1887]. — Hartig u. Weber, Chem. Centralbl. **1889**, II, 370. — Wheeler u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1046 [1889]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 848, 863 [1889]. — Councler, Chem.-Ztg. **16**, 1720 [1892]. — Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 387 [1893].

[9]) Koch, Chem.-Ztg. **10**, Ref. 264 [1886]. — Bexelius, Landw. Versuchsstationen **39**, 439 [1891]. — Wende, Landw. Versuchsstationen **39**, 461 [1891].

[10]) Thomson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 146 [1879]. — Poumarède u. Figuier, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 388 [1847].

[11]) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 323 [1889]. — Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2277 [1891]. — Wieler, Landw. Versuchsstationen **32**, 317 [1886].

[12]) Storer, Chem. Centralbl. **1898**, II, 801.

[13]) Browne u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1457 [1902].

[14]) Allen u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 29 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 1025 [1890]; **41**, 320 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 137 [1890].

[15]) Storer, Chem. Centralbl. **1897**, II, 903.

von Mais und Holunder[1]), die Rinde mancher Bäume, viele Fruchtschalen enthalten Xylan, die Nußschalen viermal weniger als die Nußkerne[2]). Das Stroh der Getreidearten[3]), die Cellulose der Schalen von Erbsen, Lupinen, Rotklee, von Baumwolle enthält Xylan[4]). Die Zuckerrohre und die aus ihnen hervorgehenden Melassen[5]), die Maiskolben und Maiskleie[6]), die Biertreber[7]) und die weißen Traganthsorten[8]), die Jutefasern[9]) und die „Luffa"[10]) (isolierte Gefäßbündel der Cucurbitacee Luffa cylindrica), die Zellgewebe von Boletus[11]), Clavaria, Cantharellus, Psaliota, Hydnum, die Schleime der Flohsamen[12]) und Quitten[13]), die Muskatnüsse[14]), das Pektin zahlreicher Früchte[15]), die verholzten Zellgewebe der Rübe[16]), die Rübensamen[17]), die pflanzlichen Amyloide[18]), die amylanartigen Stoffe der Getreidekörner[19]) und die von Cross und Bevan anfänglich als Pentacellulosen bezeichneten Bestandteile vieler Pflanzenfasern[20]) enthalten mehr oder weniger Xylan.

Nach Lippmann (Chemie der Zuckerarten) finden sich in manchen Holzsulfitablaugen und Sulfitcellulosen sowie in den Laugen der Strohpapierfabrikation reichliche Mengen Xylan[21]).

Diese Xylane lassen sich mittels heißer verdünnter Säuren leicht in Lösung bringen, dagegen zeigen sich die Xylane gewisser Hemicellulosen gegen Säuren sehr widerstandsfähig und gehen erst beim Lösen in 5% NaOH in eine durch Säuren leicht hydrolysierbare Modifikation über[22]).

Der Holzgummi enthält in der aschefreien Trockensubstanz 82,3—88,3% Xylan. In völlig reinem Zustand hat Xylan[23]) die Zusammensetzung $C_5H_8O_4$ oder $C_{10}H_{18}O_9$, ist ein feines, weißes, poröses, nicht hygroskopisches, beim Befeuchten klebrig werdendes Pulver, das mit kaltem

---

1) Tollens, Chem.-Ztg. **25**, 857 [1901].

2) Koch, Russ. pharmaz. Ztg. **26**, 619 [1901]. — Wittmann, Chem.-Ztg. **25**, Ref. 132 [1901].

3) Wheeler u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 333 [1889]. — Allen u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 29 [1890]. — Hébert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 969 [1890]. — Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 554 [1891]. — Schulze u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 40 [1892]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 877 [1890].

4) Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2277 [1891]. — Voswinkel u. Link, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2285 [1891]. — Suringar u. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **10**, 4 [1897].

5) Prinsen-Geerlings, Chem.-Ztg. **21**, Ref. 150 [1897].

6) Stone u. Lotz, Amer. Chem. Journ. **13**, 348 [1891]. — Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 38 [1894].

7) Tollens u. Stone, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1135 [1888]. — Wheeler u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 848 [1889]. — Schulze u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 848 [1889]; Landw. Versuchsstationen **40**, 367 [1892]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 55 [1892].

8) Tollens u. Widtsoe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 132 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 70 [1900].

9) Wheeler u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 848, 863 [1889]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1046 [1889]. — Tollens u. Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2150 [1888].

10) Schulze u. Tollens, Landw. Versuchsstationen **40**, 367 [1892]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 55 [1892].

11) Voswinkel, Chem.-Ztg. **15**, Ref. 246 [1891].

12) Bauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 140 [1888]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **21**, 250 [1888].

13) Tollens u. Gans, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1148 [1888].

14) Brachin, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 16 [1903].

15) Bauer, Landw. Versuchsstationen **43**, 191 [1894].

16) Tollens u. Flint, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2912 [1892]. — Stoklasa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 291 [1898/99].

17) Nestler u. Stoklasa, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **39**, 37 [1897].

18) Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1237 [1892].

19) Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie **3**, 519 [1890]. — Lindet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **20**, 1223 [1898].

20) Croß u. Bevan, Chem. News **65**, 77 [1892].

21) Tollens u. Lindsay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2990 [1890]; Zeitschr. f. angew. Chemie **5**, 154 [1892]. — Stone u. Test, Amer. Chem. Journ. **15**, 195 [1893].

22) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 386 [1892].

23) Johnson, Amer. Chem. Journ. **18**, 214 [1896]. — Prinsen-Geerligs, Chem.-Ztg. **21**, Ref. 150 [1897].

Wasser aufquillt und eine opalisierende Flüssigkeit liefert, aus der es durch Alkohol, der eine Spur Säure oder Alkali enthält, sofort wieder ausgefällt wird; frisch gefällt ist es in heißem Wasser leicht löslich, die Lösung trübt sich aber bald und erstarrt beim Erkalten gallertartig, schon in verdünntem Zustand gibt sie mit Spuren HCl, NaCl, $CaCl_2$, $Ba(OH)_2$ usw. Fällungen, in konzentriertem auch mit Alkohol. Nach dem Trocknen aber ist es in H_2O fast unlöslich, wohl aber in NaOH und in heißem konz. Ammoniak[1]) und in Kupferoxydammoniak, scheidet sich erst auf Alkoholzusatz aus den neutralisierten Flüssigkeiten aus. Durch Bleiessig wird es gefällt.

Die wässerige Lösung dreht stark nach links, gibt keine Jodreaktion; bei der Hydrolyse entsteht Xylose. Die Metarabinsäure Draggendorffs[2]) ist mit Xylan identisch. Jodschwefelsäure färbt trocknes Xylan schmutzigviolett, dann grün, die aus Coniferen dargestellte Substanz rein blau. Das Holzgummi aus Buchenholz, Weizenstroh usw. enthält in der aschefreien Trockensubstanz 82,3—88,3% Xylan.

Gewinnung: Nach der von Wheeler und Tollens verbesserten Vorschrift Kochs reinigt man zunächst 300 g fein geraspelte und gesiebte Buchenholzspäne, indem man sie zwei- bis dreimal mit je 2 l 1—2 proz. NH_4OH unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen läßt; dann übergießt man mit 2 l 4—5 proz. NaOH, rührt von Zeit zu Zeit um, preßt nach 48 Stunden ab, versetzt das Filtrat mit 1. Vol. Alkohol von 96%, rührt den Niederschlag, wahrscheinlich ein Natriumgummat, mit HCl-haltigem Alkohol an, wäscht mit Alkohol vollkommen aus, digeriert mit Äther und trocknet zuletzt über Schwefelsäure[3]). Oder man kann auch die Lauge der Strohpapierfabrikation (spez. Gew. 1,215) auf ihr halbes Volum eindampfen, mit HCl ansäuern, mit 1,5—2 Vol. 95proz. Alkohol fällen, den abgepreßten Niederschlag durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol reinigen. Aus Biertrebern, die vorher einer Reinigung mit NH_4OH unterzogen wurden, kann man mittels Kalkmilch[4]) oder besser 5 proz. NaOH [5]), wodurch das anfangs unlösliche Xylan in die lösliche Modifikation übergeführt wird, dasselbe gewinnen; auch durch Aufschließen mit Calciumbisulfitlösung im Autoklaven. Bei diesen Methoden scheint aber nicht stets reines Xylan zu resultieren, so enthalten die verholzten Fasern der Biertreber neben Lignin jedenfalls Gummi und eine Cellulose gemengter Natur, innerhalb derer Xylose, Arabinose und vielleicht auch Glykose liefernde Gruppen in enger Verbindung stehen. Hydrolysiert man Biertreber mit Säuren direkt, so erhält man viel Xylose neben etwas Arabinose, und aus dem Rückstand extrahiert verdünnte NaOH Xylan und Cellulosegummi, es hinterbleibt ein in Kupferoxydammoniak fast ganz löslicher Rest, der nur Spuren von Pentosanen enthält[6]).

Zu reineren Produkten als die beschriebenen Verfahren soll folgendes führen[7]): 100 g Weizenhäcksel werden mit 2,5 l 6 proz. NaOH 45 Min. lang gekocht, die abgekochte Flüssigkeit in einem hohen Zylinder absitzen gelassen, die klare Lösung schwach mit einem Liter Fehlingscher oder Kupferoxydammoniaklösung erwärmt, die ausfallende Xylan-Kupferverbindung koliert, mit H_2O gewaschen, abgepreßt, unter allmählichem Zusatz mit verdünnter HCl verrieben und 2—3 T. 90—93 proz. Alkohol hinzugefügt; man filtriert das Xylan ab, wäscht mit Alkohol steigender Konzentration, zuletzt mit Alkoholäther und läßt einige Tage unter abs. Alkohol, zuletzt unter Äther stehen. Dann löst man in verdünnter NaOH, fällt abermals mit Fehlingscher Flüssigkeit und wiederholt diese Operation. Ist Araban zugegen, so resultiert ein Gemenge der Kupferverbindungen, die man zerlegt, worauf mit kaltem Wasser extrahiert wird, dabei geht fast alles Araban in Lösung, der Rückstand ist fast reines Xylan.

Das so gewonnene Xylan zeigt in alkalischer Lösung starke Linksdrehung, für 1 bzw. 4 Mol. Xylan + 1 Mol. NaOH ist $[\alpha]_D = -92{,}73$ bzw. $-96{,}55°$ (Koch), es wird auch $[\alpha]_D = -84°$ [8]) angegeben, für Xylan aus Stroh $-84{,}1°$, für das aus Zuckerrohr $[\alpha]_D = -80°$, für das aus Weizenstroh $[\alpha]_D = -80$ bis $-82°$, für das aus Luffa nur $[\alpha]_D = -69{,}23°$, für andere $[\alpha]_D = -69{,}62°$ bis $-70{,}11°$ [9]). Diese Werte beziehen sich wohl alle auf nicht ganz

---

1) Hoffmeister, Landw. Versuchsstationen **39**, 461 [1891].
2) Draggendorff, Analyse der Pflanzen. 1882. S. 87.
3) Koch, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 848 [1889]. — Stone u. Test, Amer. Chem. Journ. **15**, 195 [1893].
4) Tollens u. Stone, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1135 [1888].
5) Schulze u. Tollens, Landw. Versuchsstationen **40**, 367 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1464 [1902].
6) Schulze u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 55 [1892].
7) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 162 [1902]; **35**, 240 [1902].
8) Thomsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2168 [1880].
9) Wheeler u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 848 [1889].

reine Präparate, im Holzgummi aus Buchenholz kommen auch kleine Mengen von Arabanen vor[1]), das Gummi der Biertreber, das als rein weiße luftbeständige Masse erhalten wurde[2]), zeigte bloß $[\alpha]_D = -12,25°$ und gab bei der Hydrolyse Xylose, Arabinose und noch einen anderen Zucker; bei der Darstellung mittels NaOH liefert es übrigens viel Xylose und wenig Arabinose, mit Kalkmilch dagegen weniger Xylose und mehr Arabinose. Das Jute-Xylan liefert ebenfalls Xylose und Arabinose[3]) und zeigt $[\alpha]_D = -11°$, das aus Zuckerrohr gewinnbare ergibt Xylose, wenig Arabinose und etwas Glykose; das Holzgummi des Maismarkes mit NaOH gelinde erwärmt, filtriert, mit Alkohol gefällt und mit HNO_3 ausgewaschen zeigt 4,16% Asche, 60,75% Pentosane[4]); die Hydrolyse liefert Xylose und Arabinose. $[\alpha]_D = -68,8°$. Im Xylan aus Holundermark ist 15,5% Asche, 55,93% Pentosane enthalten, die Hydrolyse liefert nur Xylose, $[\alpha]_D = -36,8°$. Die Lupinenschalen enthalten ein mittes verdünnter Säuren nicht extrahierbares Xylan, das man, freilich langsam und nicht vollständig durch Extraktion mit 5proz. NaOH als feste, gelbliche Masse gewinnen kann[5]). Im Buchenholz sollen zwei Xylanmodifikationen enthalten sein[6]), von denen die eine beim Kochen mit Schwefelsäure oder längere Behandlung mit $HNO_3 + KClO_3$ zerstört wird. Es liegen auch Angaben über ein Holzgummi mit der Methylzahl 13,2, wahrscheinlich infolge Gehaltes von Lignin oder Methylpentosanen vor[7]).

Schon G. Lange[8]) machte darauf aufmerksam, daß Xylan kein direkter Bestandteil der Holzfaser sein kann. Man stellt es durch Extraktion des Holzes mit kalter 5proz. NaOH dar. Wäre es ein primärer Bestandteil des Holzes, so müßte man es auch mit Wasser ausziehen können, da es darin nicht unlöslich ist. E. Winterstein[6]) zeigte, daß die Muttersubstanzen des Xylans (im Buchenholz und in den Samen der Lupinenschalen) in der Widerstandsfähigkeit gegen Reagenzien (kochende verdünnte H_2SO_4 und Schulzes Gemisch, kalte $HNO_3 + KClO_3$) der Cellulose gleichen, mit der sie auch die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak und in einem Gemisch von $ZnCl_2 + HCl$ teilen. Der betreffende Bestandteil kann also wohl als eine Modifikation der Cellulose erklärt werden.

Da frisches Holz auch beim Kochen mit Wasser kein Xylan abgibt, dürfte es bei seiner Darstellung unter Vermittlung von Laugen durch Verseifung einer esterartigen Verbindung entstehen oder selbst das Produkt einer hydrolytischen Zerlegung durch die Lauge sein. Es zeigte sich[6]), daß Buchenholzmehl, welches mit Alkohol und kaltem Wasser erschöpft war, nach 12stündigem Trocknen bei 50° 26,46% Xylan enthielt. Nach 3stündigem Kochen mit 1,25proz. H_2SO_4 ergab es schon eine viel geringere Menge, nämlich 8,46%; war die H_2SO_4 5proz. gewesen, so enthielt es 10,16% Xylan. Schulzesches Gemisch hinterließ nach zweiwöchentlicher Behandlung 21,83%, welches mit NaOH erst nach längerem Kochen schwierig zu extrahieren war. Nachdem NaOH nichts mehr aus dem Holzmehl auszuziehen gestattet, ermöglicht eine eingeschobene Behandlung mit HCl die Gewinnung neuer Xylanmengen selbst aus verhältnismäßig xylanarmen Hölzern wie der Coniferen[9]). Eine Reihe von Xylanbestimmungen in Hölzern nach der Methode Thomsens und der Furfurolbestimmung[10]) ergab für Abies firma den geringsten (0,96%), für Fagus Sieboldii den höchsten (19,72%) Xylangehalt in Prozenten des Trockengewichtes. Für viele Hölzer gilt nach den genannten Bestimmungen Cellulose und Xylan als Hauptbestandteil, während auf die übrigen Holzsubstanzen ein relativ geringer Prozentteil fällt, allerdings ist für die meisten Analysen eine scharfe Trennung des Xylans von den übrigen Pentosanen, namentlich von Araban, nicht durchgeführt. Das gilt namentlich für die älteren Zahlen, die vielfach mit unzureichenden Methoden gewonnen sind, während die neueren Arbeiten[11]) ein richtiges Bild der einschlägigen Verhältnisse bieten.

---

[1]) Browne u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1457 [1902].
[2]) Tollens u. Stone, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1135 [1888].
[3]) Schöne u. Tollens, Chem. Centralbl. **1901**, 1098.
[4]) Councler, Chem.-Ztg. **16**, 98 [1892].
[5]) Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2277 [1891].
[6]) Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 381 [1893].
[7]) Benedict u. Bamberger, Monatshefte f. Chemie **11**, 267 [1890].
[8]) G. Lange, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 17 [1890].
[9]) Hoffmeister, Landw. Jahrb. **17**, 259 [1888].
[10]) Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **44**, 171 [1896]. — Okamura, Landw. Versuchsstationen **45**, 437 [1895].
[11]) Councler, Chem.-Ztg. **16**, 1719 [1892]. — Tollens, Günther u. Chalmot, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3853 [1891]. — Tollens u. Flint, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2916 [1892]. — Tollens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 239 [1902]. — Kröber, Chem. Centralbl. **1901**, 1119. — Tollens, Kröber u. Rimbach, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 508 [1902].

Auch die Jahreszeit scheint den Xylangehalt zu beeinflussen; nach Councler enthält Rotbuchenholz ca. 12,5% seines Gewichtes an Xylan, bei den Coniferen und Cycadeen dürfte zum Teil das Xylan durch Mannan ersetzt sein, das Holz der Weißtanne liefert nach Bertrand 9,6%, das Holz von Cryptomeria japonica 6,35% Mannan (Kimoto). Dagegen sind die Gnetaceenhölzer mannanfrei.

Die Fällung, welche in alkalischen Xylanlösungen durch Alkohol entsteht, stellt eine Verbindung von der Zusammensetzung $5\,C_5H_8O_4 + NaOH$ oder $2\,C_5H_8O_4 + NaOH$ dar; Verbindungen sind auch die weißen Fällungen mit Kalkmilch und Bariumhydroxyd und der unlösliche Niederschlag mit Bleiessig. Das mit Fehlingscher Lösung entstehende Kupfersalz ist für Xylan charakteristisch und kann zu dessen Abscheidung und Bestimmung dienen.

Derivate: Wird Xylan allmählich unter Umschütteln in höchst konz. HNO_3 eingetragen und die klare Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, so entsteht ein Gemenge von Mononitrat und Dinitrat als amorphe, ocker- bis dunkelbraune, in Alkohol leicht, in heißem Äther wenig lösliche, beim Erhitzen verpuffende Masse[1]), daneben stickstoffhaltige, saure, zersetzliche Öle. Beim Eindampfen mit verdünnter HNO_3 scheidet sich reichlich Oxalsäure aus, nicht aber nach Behandlung mit der konz. Säure. Das Dinitrat wurde als farblose, hornartige, in Alkohol und Äther fast unlösliche Masse von der Zusammensetzung $C_5H_6(NO_2)_2O_4$ erhalten[2]); es entsteht beim Zufügen von konz. H_2SO_4 zur Lösung des Xylans in konz. HNO_3. Beim Erwärmen von Xylan mit überschüssigem CH_3COCl in schwach siedendem Wasser entsteht ein Xylanmonoacetat $C_5H_7O_4(CH_3CO)$; man kühlt ab, verdünnt mit Eisessig, fällt mit abs. Alkohol, filtriert die mehrmals mit Alkohol ausgekochte Masse, wäscht mit Äther und trocknet im Vakuum. Das so gewonnene Monoacetat stellt ein amorphes, gelbbraunes, nur in siedendem Eisessig etwas lösliches Pulver dar. Mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° erhitzt und nach dem Erkalten mit etwas Eisessig und abs. Alkohol versetzt, mit Alkohol und Äther ausgekocht und über Schwefelsäure getrocknet, geht es in ein amorphes, braunes Pulver, das Xylandiacetat $C_5H_6(CH_3CO)_2O_4$, über. Da ein höheres Acetylderivat nicht gewinnbar ist, hat die einfache Formel für Xylan

$$\underbrace{CH_2-CH}_{O}(CHOH)_2COH \qquad \text{oder} \qquad \underbrace{CH_2-(CHOH)_2-\overbrace{CH-CH}^{O}}_{O}$$

welche aber jedenfalls noch mit einer Zahl x zu multiplizieren wäre, um die wirkliche Molekulargröße des Xylans zu erreichen, manches für sich. Das Xylanmonobenzoat, das bisher noch nicht in ein Dibenzoat übergeführt werden konnte, stellt man durch Schütteln einer alkalischen Xylanlösung mit überschüssigem Benzoylchlorid dar, wobei es sich in Flocken ausscheidet, die in derselben Weise wie die Acetylprodukte gereinigt, ein bräunliches, krümeliges, in heißem Eisessig wenig lösliches Pulver $C_5H_7(C_7H_5O)O_4$ darstellen. Das Xylan liefert, wie alle Pentosane, die charakteristische Farbenreaktion mit Salzsäure-Phloroglucin (oder anderen Phenolen).

Wird von den tierischen Verdauungssäften nicht angegriffen, die HCl des Magensaftes bewirkt jedoch Hydrolyse in Xylose. Mit dem Harn geht 1,5—4,6%, mit dem Kote 17,1 bis 66,8% unverändert fort. Das zurückgehaltene Xylan wird im Organismus verbrannt, und es lassen sich Pentosen in Leber, Nieren und Blut nachweisen; in kleinen Mengen ist es also ein Nahrungsmittel[3]). Es ist der Methangärung fähig und liefert dabei CO_2, Essigsäure und CH_4. Die Enzyme des Hausschwammes, der Agaricineen und anderer Hymenomyceten (hauptsächlichste Wirkung der Holzzerstörer) lösen es auf[4]).

Physiologische Eigenschaften: Der Verdauungssaft von Helix pomatia, aspera, nemoralis, carthusiana, Limax varriegatus, arborum, Arion rufus, ferner der Gastropoden Patella vulg., Littorina littorea, Littorina littoralis wie auch einer holzfressenden Larve, des Phymatodes var., eines Käfers aus der Familie der Cerambyciden, enthält ein diastatisches Ferment, welches Xylan zu Xylose hydrolysiert. Diese Diastase (Xylase) spielt bei der Ernährung dieser Organismen eine große Rolle[5]). Ein **Glykoxylan**

---

[1]) Bader, Chem.-Ztg. **19**, 55 [1895].

[2]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

[3]) B. Slowzow, Bulletin de l'Acad. St. Pétersbourg **5**, 15, 423—434 [1902]. — Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 162 [1902].

[4]) F. Czapek, Chem. Centralbl. **1899**, 692. — Schorstein, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1428.

[5]) G. Seillière, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 1048 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 258.

wurde in den Biertrebern gefunden[1]), ebenso in Nußschalen[2]), Cocosschalen[3]), in der Maisstärke[4]). Ein **d-Galaktoxylan** im Gerstengummi[5]) und Erdbeerenmark[4]), im Schleime des Caragheenmooses[6]) und im Orangenpektin[7]). Ein **i-Galaktoxylan** im chilenischen Chagualgummi[8]). Ein **Araboxylan** in der Weizen- und Roggenkleie[9]).

Traganth: Diese Gummiart, welche auch oft zu den Pflanzenschleimen gerechnet wird, stammt von strauchigen Astragalusarten, welche in Griechenland und Vorderasien wildwachsend vorkommen. Der Traganth fließt freiwillig aus den Stämmen aus, reichlich nach Verletzungen, welche vielfach durch Weidevieh hervorgerufen werden; er tritt als schleimige Masse aus den Stämmen und Ästen hervor, welche Masse in ein paar Tagen vollkommen erhärtet, worauf sie eingesammelt wird. Er ist aber weicher als Akazien- und Kirschgummi, von denen er sich auch durch feine, zähe, hornartige Beschaffenheit unterscheidet, läßt sich im Gegensatz zu jenen leicht schneiden, aber seiner Zähigkeit halber fast gar nicht pulverisieren. In Wasser löst sich nur ein Teil des Gummi, nämlich die Arabinsäure[10]). Der Rückstand besteht aus Bassorin und quillt im Wasser zur Gallerte auf, ist nur in viel Wasser löslich und läßt sich durch Alkohol oder durch Eintragen von festem Ammonsulfat in die wässerige Lösung fällen (Unterschied von Arabin). Im polarisierten Licht erscheinen viele Partien des Traganth in schönen prismatischen Farben, ein Phänomen, das nicht durch die geschichteten Zellmembranen, sondern durch die gummösen Bestandteile selbst hervorgerufen wird. Getrocknetes Kirsch- und Traganthgummi verhält sich so wie Glas, wird durch Zug positiv, durch Druck negativ doppelbrechend (v. Ebner). Der Traganth besteht aus wechselnden Mengen von Bassorin (Traganthin) und einer in Wasser löslichen Gummiart, ferner aus Cellulose, Stärke, Wasser und Mineralbestandteilen, manchmal führt er etwas Zucker, Spuren von organischen Säuren und Farbstoffen. Mit dem 200fachen Gewicht Wassers häufig geschüttelt gibt Traganth nach Wochen einen trüben, gleichmäßigen Schleim, der sich nur langsam klärt. Mit dem 1000fachen Gewicht Wassers gibt er eine klare, langsam filtrierende Flüssigkeit, welche Zellreste und Stärke ungelöst enthält. Auffallend rascher geht die Auflösung vor sich, wenn man NH_4OH (spez. Gew. 0,960) benützt. Die in Wasser lösliche Gummiart des Traganth läßt sich (zum Unterschied von Arabin) mit Bleizuckerlösung fällen, dagegen fällt sie nicht mit Wasserglas-Borax-Eisenchloridlösungen. In alkalischer Lösung zeigt er citronengelbe Farbe. Die lösliche Gummiart (oft mehr als 50%) entsteht aus dem Bassorin. In 60 proz. Chloralhydratlösung löst sich Traganth mit Hinterlassung einer wolkigen Trübung (Cellulosereste) auf. Die Wassermenge ist 11—17%, die Asche, mehr als 50% $CaCO_3$ und ca. 9% Phosphorsäure enthaltend, beträgt 2,29—3,57%, Cellulose 4%, Stärke 2,975%. Dem Traganth sehr nahe steht das Bassoragummi, welches aus den Salzen des Arabins und eines als Bassora bezeichneten, dem Traganthin sehr ähnlichen, schleimartigen Stoffes besteht; enthält meist noch deutlich erkennbare Membran(Cellulose)reste. Stammt von Acacia leukophloea; der Schleim, welcher beim Behandeln mit Wasser entsteht, wird durch Mercuronitrat nicht verändert, dagegen durch Mercurisulfat gefällt, ebenso von Bleiacetat. Borax verdickt zum Unterschied von Gummi arabicum nicht. Dem Traganth ähnlich ist ferner das Kuteragummi von Sterculia urens mit 44,6% Bassorin und 27—30% wasserlöslichem Gummi (Arabin?), ferner Kokosgummi von der Kokospalme mit 70—90% Bassorin[11]) und das Moringagummi, das etwas Dextrin enthält. Mit den genannten, ebenso wie mit Gummi von Cochlospermum gossypium wird Traganth häufig verfälscht[12]). Mit Hilfe der für Gelose charakteristischen Boraxreaktion läßt sich diese Verfälschung leicht nachweisen. Der Traganth besitzt manche Ähnlichkeit mit den Pektinstoffen

---

[1]) Schulze u. Tollens, Landw. Versuchsstationen **40**, 367 [1892].
[2]) Zanotti, Chem. Centralbl. **1899**, 1210.
[3]) Tromp de Haas u. Tollens, Annalen d. Chemie **286**, 303 [1895].
[4]) Storer, Chem. Centralbl. **1898**, II, 801.
[5]) Lintner u. Düll, Zeitschr. f. angew. Chemie **4**, 538 [1891].
[6]) Sebor, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **25**, 94 [1900/01].
[7]) Bauer, Chem. Centralbl. **1901**, 196.
[8]) Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1571 [1898].
[9]) Steiger u. Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3110 [1890]. — Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 386 [1892].
[10]) Sandersleben u. Sachsse, Phytochem. Untersuchungen I. Leipzig 1880. Dagegen Frémy, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1860**, 504. — Pohl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 156 [1889], welcher die Anwesenheit von Arabin in Abrede stellt.
[11]) Der lösliche Gummi ist hier durch Bleizucker fällbar, enthält Dextrin, Zucker, eine caramelartige Substanz, 12,5% H_2O, 1,74% Asche; ist das bassorinreichste aller Gummiarten.
[12]) L. Scoville, Pharmaz. Journ. [4] **28**, 493 [1909].

und dürfte wie diese Carboxylgruppen enthalten. Das Oxybassorin aus Traganth $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$ besitzt ja einen großen Überschuß von O, verhält sich wie eine Säure und liefert Salze[1]). Aus den Produkten der Hydrolyse von Fadentraganth haben Hilger und Dreyfus[2]) durch direkte Krystallisation nur Arabinose gewonnen, während Widtsoe und Tollens[3]) neben l-Arabinose oder l-Xylose noch **Fucose** isolieren konnten. Diese Zuckerart hat auch Oshima aus hydrolysiertem Traganth durch das Phenylhydrazon abgeschieden. Ferner Spuren von Dextrose, Galaktose und einer celluloseähnlichen Substanz.

O'Sullivan[4]) fand Cellulose und im löslichen Gummi eine Anzahl von Gummisäuren von der Natur der Geddasäuren, mit ebenso starker Linksdrehung, wie diese Rechtsdrehung zeigen. Sie sind Polyarabinantrigalaktangeddasäuren. Die wichtigste besitzt die Zusammensetzung: $11\, C_{10}H_{16}O_8 \cdot 3\, C_{12}H_{20}O_{10} \cdot C_{23}H_{36}O_{20} \cdot H_2O$; $[\alpha]_D = -88°$. Sie gibt ein Ba-Salz und bei der Hydrolyse Arabinose. Ferner fand sich eine N-haltige Substanz und Särkekörner im Traganth vor. Schließlich Bassorin.

Nach Hilger und Dreyfus ergibt Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure, entsprechend 15—22,43% Galaktose. Methylpentosane sind nicht vorhanden, Hydrolyse liefert 29,96 bis 42,03% Arabinose als Furol bestimmt. Das Bassorin des Fadentraganth ist ganz unlöslich.

Zur Reindarstellung wird das Pulver in 75 proz. Alkohol, der 8% HCl enthält, suspendiert, filtriert und nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation das Pulver mit 75 proz. Alkohol bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion gewaschen, bei 100° getrocknet. Es ist ein Galaktoaraban der Zusammensetzung $(C_{11}H_{20}O_{10})_x$.

Mit 30—40 proz. KOH entsteht nach mehreren Tagen eine orangegelbe Lösung, die nach dem Neutralisieren farblos und bei nachfolgendem Kochen wieder gelb wird. Die Substanz ist nach dem Neutralisieren mit Alkohol schließlich als weiße Masse fällbar, welche in Wasser und Säure, ebenso in 25 proz. Alkohol löslich ist, nicht aber in abs. Alkohol. Dreht stark rechts und reduziert im Gegensatz zum ursprünglichen Traganth Fehlingsche Lösung, ebenso unter Spiegelbildung ammoniakalische Silberlösung; fuchsinschweflige Säure wird nicht gerötet; Jod-Jodkali ruft keine Bläuung hervor. Die Substanz ist die Kaliverbindung des **Oxybassorins**; es ist löslich in Wasser, KOH, verdünnten Mineralsäuren, schwer löslich in Essigsäure, unlöslich in Eisessig; konz. H_2SO_4 löst farblos, Verkohlung tritt erst spät ein. Nach Art der Kolloide verliert es durch ganz unbedeutende Anlässe Wasser und trocknet zu einer Verbindung ein, die nunmehr ganz unlöslich ist. Getrocknet ist es eine gelbliche, harte, hornartige Masse, löslich in warmer Lauge, hygroskopisch, Zusammensetzung $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$, Natriumamalgam in alkalischer Lösung führt in einen nicht reduzierenden, optisch inaktiven Körper über.

Bei der Einwirkung von Diastase auf Traganth entsteht Galaktose[5]). Gewisse Arten Traganth, namentlich die weißen, enthalten erhebliche Mengen Xylan. Auch Glucuronsäure, die sonst in Produkten des Pflanzenreiches[6]) kaum nachgewiesen ist, findet sich hier.

Traganth gibt die Pyrrolreaktion[7]) mittelstark, deutliche Bläuung von Lackmus, aber keine Oxydasereaktion. Die Reaktionen treten in der gleichen Weise auf, wenn man den Traganth zuvor in NaOH löst, mit Alkohol ausfällt und den Niederschlag mit Alkohol auswäscht. Er enthält also einen N-haltigen Körper, der die Pyrrolreaktion gibt, aber keine Oxydase ist.

Der Traganth besteht aus herausgepreßten Schleimmembranen, die nicht einer nachträglichen Umwandlung von Cellulosemembranen ihre Entstehung verdanken, sondern als Schleimmembranen von vornherein angelegt werden. Traganthschleim gibt weder eine Reaktion mit Guajac, noch mit Guajac + H_2O_2, mit α-Naphthol oder Pyrogallol, während ein gleichzeitig angestellter Kontrollversuch mit Gummi arabicum schon nach wenigen Minuten die Reaktionen deutlich zeigte. Das Gummi von Berlinia Eminii und Acacia usambarensis nähert sich dem Traganth sehr[8]).

---

[1]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 143 [1901].

[2]) Hilger u. Dreyfus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1178 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1217.

[3]) Widtsoe u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 143 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 405.

[4]) O'Sullivan, Proc. Chem. Soc. **17**, 156 [1901].

[5]) Grüß, Wochenschr. f. Brauerei **16**, 47 [1899].

[6]) Im Glykyrrhizin des Süßholzes, in Laminaria, Monesiarinde, Periandrawurzel. Tschirch, Handb. d. Pharmakognosie. Leipzig 1909, S. 415.

[7]) Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter **1**, 335.

[8]) Mannich, Tropenpflanzer. **1902**, 201. — H. Runne, Apoth.-Ztg. **24**, 389 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, 238.

Weingummi[1]): Findet sich im Wein und wird in der Weise dargestellt, daß man die wässerig-alkoholische Lösung des Rohgummi mit einigen Tropfen $FeCl_3$ und dann mit $CaCO_3$ versetzt, wodurch das Gummi niedergeschlagen wird.

Es ist rechtsdrehend, reduziert siebenmal weniger Kupferoxyd als Glykose. Weiße, in Wasser lösliche, Alkohol unlösliche Masse dextrinartiger Natur, wird aber durch ein Gemenge von $FeCl_3 + CaCO_3$, zum Unterschied von Dextrin, gefällt[2]). $[\alpha]_D = +23°$, liefert bei der Oxydation bis 75% Schleimsäure, gibt mit den Erdalkalien und Schwermetallen in Alkohol unlösliche Verbindungen, vermag nicht unbedeutende Mengen Calciumphosphat in Lösung zu halten[3]). Einen dem Hefenlävulan ähnlichen Stoff beschreibt Lindet[4]) unter dem Namen Weingummi, gibt das Drehungsvermögen mit $[\alpha]_D = -106°$ an; bei der Hydrolyse soll Lävulose entstehen. Die Rinde von **Parameria philippina Radlk.** enthält 4—5% eines gummiartigen Stoffes, der von den Eingeborenen als Desinfiziens verwendet wird[5]) (Gummiweinstock).

Tiergummi $C_{12}H_{20}O_{10} + 2\,H_2O$, bei 120° getrocknet $C_6H_{10}O_5$, findet sich in Speicheldrüsen, Schleimgeweben, Gehirn, Chondrin, im Pankreas, in der Milch, im Harn, im Blut[6]), in chylösem Ascites[7]), auch die Exkremente der Blattlaus Schizoneura lanuginosa enthalten beträchtliche Mengen[8]), ist aber aus den Submaxillardrüsen oder aus Submaxillarmucin nicht darstellbar[6]); statt seiner entsteht ein N-reicher und S-haltiger Körper[6]). Soll für viele physiologische Prozesse große Bedeutung besitzen, z. B. für die Entwicklung der Embryonen, die Bildung der Milchsäure im Magen usw.

Wird beim Kochen verschiedener stark kohlehydrathaltiger Eiweißkörper (Mucin, Metalbumin usw.) mit Wasser erhalten. Die möglichst zerkleinerten, mit etwas Wasser angerührten Gewebeteile trägt man in das siedende Wasser eines Drucktopfes ein, läßt 3 bis 5 Stunden unter Druck kochen, preßt den Rückstand ab, filtriert, erhitzt mit sehr wenig Essigsäure zum Sieden, filtriert, setzt einige Tropfen $FeCl_3$ zu, kocht wieder auf und filtriert. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen 80 proz. Alkohol versetzt, wobei bei richtiger (nicht zu starker) Konzentration kein Niederschlag entstehen darf und fällt mit $FeCl_3 + CaCO_3$. Man schüttelt einige Zeit, filtriert dann ab, kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus und zersetzt ihn dann unter Eiskühlung mit möglichst wenig konz. HCl, worauf man die salzsaure Lösung in die vierfache Menge abs. Alkohols eingießt. Die Fällung wird in wenig Wasser gelöst, wieder mit Alkohol, schließlich unter Zusatz einiger Tropfen NaCl-Lösung gefällt. Man fällt das Tiergummi mit der gehörigen Menge $CuSO_4$ und überschüssigem NaOH, wäscht den Niederschlag 2 Tage lang mit Wasser, läßt ihn auf Fließpapier an der Luft trocknen, löst ihn dann in nicht zuviel konz. HCl, gibt zur filtrierten Lösung das 3—4fache Volumen Alkohol und erwärmt auf 50°.

Es stellt ein weißes, mehliges, hygroskopisches, daher leicht etwas klebriges Pulver dar, färbt sich nicht mit Jod, verliert bei 120° die beiden H_2O, gibt, wenn es nicht ganz rein ist, mit Methylviolett hellrote Färbung, die reine Lösung zeigt diese Reaktion nicht (Nachweis von Mucin, Paralbumin, Metalbumin). Sehr hygroskopisch, wird nach Anziehen von H_2O gummiartig durchsichtig; quillt in Wasser auf und löst sich dann zu einem stark schäumenden Sirup, ist in Alkohol und Äther unlöslich, dreht schwach nach rechts, nicht gärungsfähig. Es reduziert alkalische Cu-Lösung nicht, gibt aber mit Kali und $CuSO_4$ eine unlösliche, basische Kupferverbindung in bläulichweißen Flocken. Ammoniakalische Silberlösung wird unter Spiegelbildung reduziert. Mit verdünnter HNO_3 entsteht Oxalsäure, aber keine Zuckersäure. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht ein reduzierender, nicht gärfähiger Zucker (?) (nach S. Fränkel, Deskriptive Biochemie, S. 74). Speichel, Diastase, Hefe, Pankreas- und Leberferment vermögen es nicht zu hydrolysieren. Bei der Fäulnis entsteht Milchsäure und

---

[1]) Béchamp, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1875**, 987. — Neubauer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **15**, 194 [1876].

[2]) Roussin, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie **1869**, 951.

[3]) Nivière u. Hubert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 360 [1895].

[4]) Lindet, Bulletin de l'Assoc. des chim. **13**, 163 [1900].

[5]) R. F. Bacon, The Philippine Journ. of Sc. 4. Sect., A. 166 [1909].

[6]) Jazewitch, Chem. Centralbl. **1898**, II, 218; Diss. Petersburg 1897. — G. Freund, Chem. Centralbl., **1892**, II, 748.

[7]) Landwehr, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 122 [1884]; **9**, 367 [1885]; **18**, 193 [1893]; **19**, 339 [1894]; **20**, 249 [1895]; Zeitschr. f. analyt. Chemie **23**, 601 [1884]; **24**, 640 [1885]; Centralbl. f. d. med. Wissensch. **21**, 369 [1885]. — Pouchet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **20**, 21 [1883]. — Wroblewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2291 [1897].

[8]) Liebermann, Archiv d. ges. Physiol. **40**, 454 [1887].

dann Buttersäure. Verbindet sich mit Alkalien und alkalischen Erden, welche Verbindungen durch Alkohol gefällt werden.

In den meisten Fällen dürfte er in Gestalt lockerer Verbindungen (Mucine, Mucoide) vorhanden sein[1]). Durch Einwirkung von Alkalien findet die Abspaltung von Kohlehydraten aus Mucinen statt, wobei primär tierisches Gummi gebildet wird[2]). Die Lösung opalisiert nicht und besitzt emulgierende (bei längerem Kochen geht diese Eigenschaft verloren) Eigenschaften; beim Kochen mit HCl entsteht Lävulinsäure, Eisessig fällt die konz. Lösung, Bleiessig, nicht aber Bleizucker fällen eine Bleiverbindung aus[3]), Hydrolyse mit verdünnten Säuren ergibt reine Glykose[4]). Nach Fränkel[5]) ist das tierische Gummi identisch mit dem von ihm aus Hühner- und Fleischeiweiß gewonnenen Albamin, das die Muttersubstanz des Glykosamins ist und ein amidiertes Derivat der Chitose darstellt. Landwehr[6]) betrachtet das tierische Gummi als Quelle des Milchzuckers. Im Harne, in der Milch, Chylus, Pankreas findet es sich frei[7]) und kann aus diesen durch Kali und Kupfersulfat isoliert werden. Wenn man normalen Harn mit Benzoylchlorid und Lauge behandelt, erhält man eine dem tierischen Gummi ähnliche Substanz aus dem Estergemenge durch Fällung mittels Alkohol aus ihrer wässerigen Lösung[8]); sie bildet beim Erwärmen einen flockigen Niederschlag. Sie gibt deutliche Furolreaktion und reduziert Fehlings Lösung nicht. Mit $CuSO_4 + NaOH$ entsteht ein blauer, flockiger, beim Kochen sich nicht schwärzender Niederschlag; beim Kochen mit Säuren entsteht langsam eine Kupferlösung reduzierende Substanz. Ferner konnte Baisch aus Harn eine Kohlehydratsubstanz isolieren, die 2% N enthielt und deren Benzoylverbindung bei 120° unter Gasentwicklung schmilzt. Weydemann[9]) fand wie Pavy, daß tierisches Gummi aus Eiweißkörpern abgespalten wird, daß dieses aber N-haltig ist, was O. Folin[10]) bestätigte. Durch Zusammenreiben von Tiergummi mit konz. HNO_3 und Fällen mit Wasser läßt sich ein Dinitrat $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$ herstellen, das sich in abs. Alkohol löst und beim Erkalten ausfällt.

Das Tiergummi ist vielleicht identisch mit Chondroitin $C_{18}H_{27}NO_{14}$, vielleicht auch mit Pouchets zuckerartiger Substanz aus den Lungen und dem Sputum der Phthisiker: $C_{12}H_{18}O_9 + H_2O$ (?)[11]). Wässeriger Lungendekokt oder Sputum wird mit Essigsäure angesäuert, aufgekocht und filtriert, das Filtrat mit Barytwasser neutralisiert, mit Bleizucker gekocht, filtriert, das Filtrat mit Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit H_2S zerlegt, das mit Tannin ausgefällte Filtrat konzentriert und mit Alkohol gefällt; aus heißem Alkohol von 25% erhält man die zuckerartige Substanz in kleinen glänzenden, krystallinischen Schuppen. Hygroskopisch, unlöslich in Alkohol, Kohlenwasserstoffen und Äther, sie gibt keine Jodreaktion, reduziert $AgNO_3$ in der Kälte, alkalische Kupferlösung wird nur schwierig reduziert, leicht nach vorhergehender Einwirkung von Säure. Die Substanz ist schwach rechtsdrehend; die Lösung schimmelt leicht, bei 120° verliert die Substanz das Krystallwasser. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien.

Hefegummi: Von Béchamp zuerst aus der „Selbstgärung" unterworfenen Hefe[12]) dargestellt und später von Nägeli und Löw[13]) genauer untersucht und „Pilzschleim" genannt. Er wurde durch Auskochen von Hefe mit Wasser, Reinigung der Auszüge mittels Bleiessig und Ausfällen mit heißem Alkohol gewonnen. Dem Scheiblerschen Dextran sehr ähnlich, aber weit schwächer rechtsdrehend, um 78° gegen 223° bei jenem; beide reduzieren Feh-

---

[1]) Landwehr, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 74 [1881]; **8**, 116 [1883]; **9**, 336 [1885]. — Hammarsten, Archiv f. d. ges. Physiol. **36**, 373 [1885]. — Mathes, Chem. Centralbl. **1894**, II, 335.

[2]) Hammarsten, Chem. Centralbl. **1884**, 814.

[3]) Liebermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **40**, 454 [1887]. — Landwehr, Archiv f. d. ges. Physiol. **39**, 139 [1886].

[4]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten. S. 240.

[5]) Fränkel, Monatshefte f. Chemie **19**, 819 [1898].

[6]) Landwehr, Archiv f. d. ges. Physiol. **40**, 21 [1887].

[7]) Landwehr, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **21**, 369 [1885]. — Albertoni, Chem. Centralbl. **1890**, 399. — Coronedi, Chem. Centralbl. **1892**, 759. — Rosin u. Alfthan, Chem.-Ztg. **24**, Ref. 238 [1900].

[8]) Baisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 339 [1894]; **20**, 249 [1895].

[9]) Weydemann, Diss. Magdeburg 1896.

[10]) O. Folin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 347 [1897].

[11]) Pouchet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **96**, 1506, 1601 [1883].

[12]) Lafar, Handb. der techn. Mykologie **1**, 232.

[13]) Nägeli u. Loew, Journ. f. prakt. Chemie **125**, 403 [1878]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **193**, 322 [1879].

lingsche Lösung nicht, werden aber als käsiger, klumpiger Niederschlag durch dieselbe gefällt. Das Hefendextran ist in heißem Wasser löslich, dringt sehr allmählich durch Pergamentpapier, wird durch Säuren langsam zu Dextrose hydrolysiert; durch Gerbsäure und Borax nicht ausfällbar, auch von Bleiessig nur bei Zusatz von Alkali (Unterschied von Arabin und gelöster Stärke), mit Jod Braunfärbung, mit HNO_3 oxydiert liefert es Zuckersäure, dann Oxalsäure, keine Schleimsäure. Nach Hessenland[1]) gibt es bei der Hydrolyse Mannose, Galaktose und eine Pentose. Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_3 + 2\,H_2O$. Wegner[2]) beschreibt die von ihm aus Hefe gewonnene Substanz als Dextran, das ein Drehungsvermögen von +285,70° zeigt. In manchen Arten scheinen Methylpentosane vorhanden zu sein[3]).

Nach Nägeli und Löw werden 400 g der trocknen fettfreien Hefe mit 3 l Wasser 15 Stunden im Sieden gehalten, nach dem Erkalten die klare Flüssigkeit abgehebert, der Rückstand durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit befreit, diese mit Bleiessig versetzt, bis sich kein Niederschlag abscheidet, filtriert, das Blei mit HS entfernt, eingedampft, mit 300 ccm Alkohol versetzt, wodurch eine zähe, gelblichweiße Masse ausfällt, die durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt wird. Es stellt ein staubfeines Pulver dar, das in nicht vollkommen trocknem Zustand sehr hygroskopisch ist. In Wasser, Alkalien, Säuren zu einer gelblichen, schwach opalisierenden Flüssigkeit löslich. Wird durch Alkohol, alkoholische Bleiessiglösungen, Barytwasser, Fehlingsche Lösung gefällt, ohne reduzierend zu wirken. $[\alpha]_D$ (der bei 110° getrockneten, aschefreien Substanz in wässeriger neutraler Lösung) = +58,5°. Zusatz von Alkali hat keinen Einfluß auf das Drehungsvermögen, auch längeres Kochen der alkalischen Lösung nicht. Dagegen findet bei Zusatz von verdünnter HCl erhebliche Abnahme des Drehungsvermögens statt, die bei vorherigem Erwärmen der Lösung durch Hydrolyse noch größer wird. Hydrolyse liefert viel Mannose, weniger Dextrose, keine Galaktose. Das spez. Drehungsvermögen des Hessenlandschen Produktes ist $[\alpha]_D = +47,7$. Die anderen Eigenschaften sind dieselben.

Nach W. Meigen und A. Spreng[4]) stellt das Hefegummi von Hessenland ein Gemisch von mindestens vier verschiedenen Stoffen dar, außer Hefegummi noch Glykogen, ferner eine Hemicellulose und eiweißartige Stoffe. Diese sind aber mit Fehlingscher Lösung nicht fällbar. Das reine Hefegummi, welches nach Salkowskis Vorschrift in der Weise dargestellt wurde, daß die Autoren 400 g Hefe 1/2 Stunde lang mit 3 l 3proz. KOH in gelindem Sieden erhielten, durch Abgießen und Zentrifugieren vom Rückstande trennten und durch Erhitzen mit 1500 ccm Fehlingscher Lösung die Gummikupferverbindung fällten, letztere mit HCl zersetzten, das Gummi mit Alkohol fällten und durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol vollkommen reinigten, stellte ein weißes aschefreies Pulver mit ähnlichen Eigenschaften dar, wie das Salkowskische Präparat. Es ist ein Dextromannan, in dem doppelt so viel Mannan wie Dextran enthalten ist. Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$; $[\alpha]_D$ der trocknen, aschefreien Substanz in neutraler wässeriger Lösung = +89,6°. Der Umstand, daß nach zweimal je halbstündigem Kochen der Hefe mit 3proz. NaOH alles Gummi gelöst ist, daß aber nach fünfmaligem, je 10stündigen Kochen mit Wasser immer noch neue Gummimengen erhalten werden, macht es wahrscheinlich, daß das Gummi größtenteils in schwerlöslicher Form in der Zellwand enthalten ist. Aus dem gummifreien Heferückstand läßt sich durch Kochen mit 15proz. KOH ein Zellwandbestandteil extrahieren, der sich vom Hefegummi durch sein spez. Drehungsvermögen unterscheidet und dadurch, daß es mit Fehlingscher Lösung keine Kupferverbindung liefert; es ist Dextran und stellt die wasserlösliche Form einer in der Zellwand vorhandenen Hemicellulose dar. Wird es durch kochende Alkalien entfernt, so bleibt als Rückstand eine andere Hemicellulose $C_6H_{10}O_5$, die bei der Hydrolyse Dextrose + Mannose zu gleichen Teilen liefert; diese ist also ein Mannosedextran, welches aber in der ursprünglichen Hefe nicht in dieser Form enthalten ist, sondern erst durch längere Behandlung mit Laugen und Säuren aus einer leichter hydrolysierbaren Hemicellulose entsteht.

Kocht man wässerige oder alkoholische Hefeauszüge mit Fehlingscher Lösung, löst den Niederschlag in HCl und fällt mit Alkohol, so erhält man ein in Wasser leicht lösliches, rechtsdrehendes, nicht reduzierendes Hefegummi, und im Rückstande verbleibt eine eigentümliche, durch verdünnte Säuren leicht hydrolysierbare Cellulose, die sich bei längerem Kochen in Wasser löst; aus dieser Lösung wird durch Alkohol Hefeglykogen gefällt, das stark rechts-

---

[1]) Hessenland, Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **42**, 671 [1892].

[2]) Wegner, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **40**, 789 [1890].

[3]) Oshima, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 42 [1902].

[4]) W. Meigen u. A. Spreng, Zeitschr. f. physiol. Chemie **55**, 48 [1908]; Centralbl. f. Bakt. [2] **21**, 769 [1908].

drehend ist und bei der Hydrolyse Dextrose ergibt[1]); es ist ein weißes, neutrales Pulver[2]), getrocknet von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, die wässerige Lösung opalisiert; $[\alpha]_D = +198,9°$, färbt sich mit Jod rot, welche Färbung je nach Herkunft und Reinheit des Präparates bei 58—60° oder 72—73° verschwindet; mit Barytwasser liefert es einen Niederschlag, wirkt nicht reduzierend, wird durch Diastase, Ptyalin, Pankreatin und Traubenzucker verwandelt. Bei üppigem Wachstum und guter Ernährung findet reichliche Glykogenbildung in den Hefezellen statt[3]), selbst normalerweise glykogenfreie Hefen lassen unter bestimmten Versuchsbedingungen Glykogen entstehen; so können bis 32,58% des Trockengewichts an Glykogen gespeichert werden. Schon nach 3 Stunden[4]) konnte nach erfolgter Selbstgärung intensive Glykogenspeicherung beobachtet werden, wenn Dextrose als Kohlenstoffquelle dargeboten wurde. Auch d-Galaktose, d-Mannose, Lävulose begünstigen die Glykogenbildung, nicht aber Arabinose, Rhamnose, Sorbose, Glycerin, Milchzucker, Leberglykogen.

Invertin (ebenso wie Hefe selbst) hydrolysiert zur Lösung zugesetztes Glykogen nicht[5]), wohl aber vermag dies Buchnerscher Hefepreßsaft; auch bei der Selbstgärung der Hefe wird das innerhalb der Zellen befindliche Glykogen hydrolysiert und dann vergoren[6]). Salkowski[7]) vermochte ein Hefeglykogen nicht zu erhalten und vermutet, dasselbe sei identisch mit dem bei anhaltendem Kochen mit Wasser unter Druck löslichen Teil der Hefencellulose, der Erythrocellulose, resp. mit einer Vorstufe oder einem Umwandlungsprodukt dieser Substanz. Die von ihm isolierte Substanz hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, und seine wässerige Lösung war stark rechtsdrehend. Es ist noch ungewiß, inwiefern Stoffe des Zellinhaltes oder der Membran das Hefegummi bilden. Lindet[8]) beschreibt eine Reihe von Zersetzungsprodukten des Hefegummis und Hefeglykogens. Salkowski gewann ein Hefegummi (ca. 2%) aus Preßhefe, indem er 500 g von dieser nebst 5 l Wasser und 150 g KOH $^1/_2$ Stunde gelinde kochte, absitzen ließ, die klare Lösung mit 750 ccm Fehlingscher Lösung im Wasserbade erhitzte, die hierbei in bläulichweißen Klumpen ausfallende Kupferverbindung des Gummis durch Auskneten und Auskochen mit Wasser reinigte, sie dann mit etwas HCl verrieb und 3—4 Vol. 90proz. Alkohol zusetzte, das abgeschiedene Gummi in Wasser löste, mit Alkohol fällte und mit abs. Alkohol und Äther entwässerte; man löst hierauf nochmals in 25 T. Wasser, setzt zur klaren Lösung einige Tropfen HCl, gießt sie in 7 Vol. abs. Alkohol ein, wäscht den Niederschlag mit Alkohol und Äther, läßt ihn unter Äther erhärten und verjagt die Reste Äther durch rasches Verreiben in einer Schale. Das reine Gummi bildet ein weites, feines, nicht hygroskopisches, aschefreies Pulver von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Pilzschleim von Löw und Nägeli), löst sich in warmem Wasser leicht zu einer klaren, dünnen, leicht filtrierbaren, sehr klebrigen Flüssigkeit, gibt beim Eindicken eine gelbliche, durchscheinende Masse, $[\alpha]_D = +90,1°$. Durch verdünnte Säuren erfolgt Hydrolyse zu Mannose, in verdünnter Lösung rasch und leicht, bei größeren Mengen langsamer. Fehlings Lösung trübt noch eine Lösung des Gummi von 1 : 5000 und fällt noch eine solche von 1 : 1000 unter Abscheidung einer Kupferverbindung, und ähnlich wirkt auch ammoniakalische Kupferlösung, welche aber etwas freies Alkali enthalten muß. Ammonialkalischer Bleiessig fällt eine Bleiverbindung; die mit 1 Vol. starker HCl versetzte 1proz. Lösung des Gummi wird durch 5proz. Phosphorwolframsäure nicht gefällt. (Unterscheidung von Gummi arab.) Im Rückstand des Hefegummi befindet sich die Hefecellulose, von der ein Teil (Erythrocellulose) mit Hefeglykogen vielleicht identisch ist und durch Hydrolyse Dextrose liefert, während der andere durch Jod nicht gefällt wird, wasserunlöslich ist, in feuchtem Zustand eine flockige, klebrige Masse, getrocknet eine zähe, mit H_2SO_4 nur schwer zu d-Glykose und d-Mannose hydrolysierbare Masse bildet, die kaum ein chemisches Individuum darstellt. Oshima erhielt durch Hydrolyse

[1]) Salkowski, Archiv f. d. ges. Physiol. **52**, 554 [1891]; Chem. Centralbl. **1891**, 224.

[2]) Cremer, Chem. Centralbl. **1894**, II, 245.

[3]) Errera, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 253 [1885]; Botan. Centralbl. **32**, 59 [1887]. — Laurent, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **5**, 77 [1887] (nach Czapek, Biochemie). — W. Henneberg, Wochenschr. f. Brauerei **19**, 781 [1902]. — Laurent, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 451 [1903]. — Cremer, Münch. med. Wochenschr. **1894**, Heft 1. — Kayser u. Boullanger, Koch, Jahresber. d. Chemie **1898**, 75. — F. W. Pavy u. H. W. Bywaters, Journ. of Physiol. **36**, 149 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 544.

[4]) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **31**, 183 [1894].

[5]) Koch u. Hosaeus, Chem.-Ztg. **18**, Ref. 228 [1894].

[6]) Harden u. Rowland, Chem.-Ztg. **25**, 1063 [1901]. — Albert, Chem. Centralbl. **1901**, II, 1209.

[7]) Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 497, 925 3325, [1894]; nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten. S. 642.

[8]) Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 102 [1891].

des Hefegummi neben Mannose und d-Glykose noch etwas Fucose. Die Salkowskische Substanz enthält nach ihrer Reaktionslosigkeit mit Phloroglucin + HCl kein Pentosan, während die Hefe nach Hessenland[1]) bis zu 2% der Trockensubstanz Pentosane enthält. Die Hefe wurde mit Kalk dreimal je 6 Stunden gekocht, mit Ammonoxalat entkalkt und aus dem eingedickten, mit HCl angesäuerten Filtrat das Gummi mit Alkohol niedergeschlagen; die braungefärbte, gallertige Masse wurde mit Alkohol gereinigt und entfärbt. Die Drehung war + 283,7° bzw. 287,6°. Das Gummi reagiert nicht mit Phenylhydrazin, reduziert Fehlingsche Lösung nicht, gibt aber damit einen Niederschlag $(C_6H_{10}O_5)_2CuO \cdot H_2O$. Die Salkowskische Substanz unterscheidet sich vom „Pilzschleim" durch leichte Lösbarkeit in kaltem Wasser zu einer klaren, filtrierbaren Flüssigkeit. Durch Fällung mit Fehlingscher Lösung aus Hefe, die der Selbstgärung in Chloroformwasser (?) überlassen war, hatte Salkowski[2]) schon früher ein gummiartiges Kohlehydrat erhalten, das er für Lävulan hielt. Schützenberger[3]) dagegen stellte aus Hefe ein Gummi her, das bei der Oxydation mit HNO_3 ein Gemisch von Oxalsäure und Schleimsäure ergab; daraus wäre auf ein Galaktan zu schließen, während nach Hessenland die Hefe kein Galaktan enthält. Ob alle diese verschiedenen Substanzen in der gleichen Zelle vorkommen oder von verschiedenen Hefearten bzw. -rassen herrühren, ist nicht festgestellt. Das Hessenlandsche Hefegummi aus Ober- und Unterhefe soll bei der Hydrolyse weit mehr d-Mannose als Glucose liefern. Nach Oshima[4]) wird das Invertin der Hefe desto weniger wirksam, je stärker der Gummigehalt des Präparates ist. 1 proz. Hefegummilösung wird durch das 1½—2fache Vol. Alkohol von 93% nicht gefällt; bei Gegenwart von Invertin wird das Gummi schon durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol selbst aus weniger als 1 proz. Lösung gefällt.

Hefen-Lävulan bildet einen Bestandteil der Hefe, resp. des Hefegummi und ist aus dem konz., zweiten oder dritten wässerigen Hefenauszug mittels einer durch NaOH stark alkalisch gemachten Kupferlösung fällbar; beim Digerieren stärkefreier Preßhefe mit Chloroformwasser liefert die Hydrolyse dieses Lävulans durch ein der Diastase ähnliches Enzym viel Fructose (4—8% der Hefetrockensubstanz)[5]). Es scheint sich aber frische Hefe anders zu verhalten als getrocknete und langsam bis 100° erwärmte und bei dieser Temperatur 6 Stunden erhaltene; denn diese läßt sich mit H_2O keinen Zucker mehr entziehen[6]).

Lävulan[7]) $C_6H_{10}O_5$ kommt in der Zuckermelasse vor, scheidet sich beim Stehen von Melasselösungen in roher, gallertartiger Form aus, ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in heißer Kalkmilch löslich. Das aus dieser Lösung abgeschiedene, gereinigte und durch Alkohol gefällte Produkt ist in noch wasserhaltigem Zustand in kaltem und heißem Wasser löslich; durch Alkohol entwässert, bildet es ein weißes, amorphes, äußerst hygroskopisches Pulver, Schmelzp. 250°; $[\alpha]_D^{c=5-30} = -221°$ in wässeriger Lösung; kaltes Wasser löst es jetzt nicht, heißes Wasser löst, und noch die Lösung in 200 T. Wasser gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte, durch einstündiges Kochen geht jedoch diese Eigenschaft verloren. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, Bleizucker fällt gar nicht, Bleiessig nur in sehr konz. Lösung, HNO_3 oxydiert nicht zu Schleimsäure, verdünnte H_2SO_4 hydrolysiert bei 120° quantitativ in Fructose. Identisch damit scheint die bei einer Art schleimiger Gärung des Rohrzuckers durch Clostridium gelatinosum entstehende Gallerte zu sein[8]).

Lävan: In den Säften und Sirupen der Rohrzuckerfabriken, auf Rohr- und Rübenzuckern, Zuckerrüben, Rübensamen[9]) findet sich Bac. laevaniformans, der Rohrzucker bei 37° unter starker Inversion vergärt, wobei weder Säuren noch Mannit, sondern bis 3% Lävan gebildet werden; weißliche, amorphe Masse, in kaltem Wasser zu einer gummösen, opalisierenden, nicht gelatinierenden Flüssigkeit aufquellend; unlöslich in Alkohol, Schmelzp. 200°; für c = 1 ist

---

[1]) Hessenland, Zeitschr. d. Vereins d. Rübenzuckerind. **42**, 671 [1892].

[2]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 506 [1889]; Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1889**, 227.

[3]) Schützenberger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **78**, 493, 698 [1874]; Bulletin de la Soc. chim. **21**, 204 [1874].

[4]) Oshima, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 42 [1902].

[5]) Salkowski, Chem. Centralbl. **1889**, 591; **1891**, 224. — Cremer, Zeitschr. f. Biol. **31**, 2 [1894]. — Salkowski, Zeitschr. f. Biol. **32**, 468 [1895].

[6]) Bau, Chem.-Ztg. **17**, 1874 [1893].

[7]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1509 [1881]; **25**, 3216 [1892].

[8]) Laxa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **26**, 122 [1901/02].

[9]) Greig-Smith u. Steel, The Sugar Cane [2] **4**, 481; **5**, 448 [1872]; nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 806 [1904]. — Velich, Chem.-Ztg. **27**, Ref. 60 [1903].

$[\alpha]_D^{20} = -40°$. Oxydation liefert nur Oxalsäure, Hydrolyse nur d-Fructose. Barytwasser und Strontianhydroxyd, ammoniakalischer Bleiessig, nicht aber letzterer allein fällen weiße, unlösliche Verbindungen. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden nicht reduziert.

Dextran: Die unter dem Namen „Froschlaich" in der Rübenzuckerindustrie bekannte Gallerte wurde zuerst von Scheibler bei der Verarbeitung unreifer Rüben entdeckt, ihr massenhaftes und plötzliches Auftreten konstatiert und für Zuckerrübenplasma[1]) erklärt; später erkannte man, daß sie das Stoffwechselprodukt eines als Leuconostoc mesenterioides bezeichneten Spaltpilzes sei[2]). Der wesentliche Bestandteil der Gallerte wurde für Cellulose oder eine Art Hemicellulose erklärt[3]), welche durch Säuren zunächst, je nach den Umständen, zu gewissen, nach Löslichkeit, Fällbarkeit, Drehung und Reduktionsvermögen verschiedenen Gummiarten und schließlich zu Dextrose hydrolysiert werden. Nach Scheibler jedoch handelt es sich hier um eine besondere, als Dextran bezeichnete Gummiart, identisch dem mit Gummi $C_6H_{10}O_5$ der „schleimigen Gärung" gewisser zuckerhaltiger Flüssigkeiten und Pflanzensäfte[4]). Es scheint aber auch ein Zellwandbestandteil sehr zahlreicher Gärungserreger zu sein, so der gewöhnlichen Bierhefe[5]). Im „Froschlaich" ist es in Wasser unlöslich, wird aber, durch Kochen mit Kalkmilch oder Alkalilauge und Fällen der mit CO_2 gesättigten und nach der Filtration mit HCl neutralisierten Flüssigkeit mittels Alkohol in eine lösliche Modifikation übergeführt. Wiederholt mit HCl und Alkohol gereinigt, mit abs. Alkohol gefällt, ausgeknetet und digeriert, schließlich in der Wärme über H_2SO_4 getrocknet, bildet es eine völlig neutrale, weiße, amorphe Masse von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, quillt mit Wasser zu einer klebrigen, opalisierenden Flüssigkeit, aus der es durch Alkohol (unvollständig durch Holzgeist) als elastische, fadenziehende Masse gefällt wird. Unlöslich in Zuckerlösung, Kupferoxydammoniak, Eisessig und Sodalösung, kalter verdünnter NaOH; $[\alpha]_D = +230°$ [6]), nach anderen Autoren[7]) $[\alpha]_j = +223°$, $+221{,}5°$; $[\alpha]_D = +200{,}5°$; $[\alpha]_D^{28} = +199°$; $[\alpha]_D = +195°$; $[\alpha]_j = +223{,}7°$ bei 21°; $[\alpha]_j = +227{,}7°$ bei 24°; $[\alpha]_j = +219{,}8°$ bei 38°. In kalter konz. H_2SO_4 oder in warmer verdünnter löslich, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 im zugeschmolzenen Rohr auf 120 bis 125° geht es zunächst in mehrere nicht gärungsfähige Dextrine, dann quantitativ in Dextrose über. Sogar schon auf dem Wasserbad wird mit verdünnten Säuren nach 2 Tagen mäßige, im Salzbad unter Druck schon nach 6 Stunden völlige Verzuckerung erzielt. Oxydation mit HNO_3 gibt Oxalsäure oder Oxalsäure und Zuckersäure, bisweilen auch Trioxybuttersäure und Aposorbinsäure[8]). Konz. Chlorkalklösung gibt in der Kälte Oxalsäure, Ameisensäure, CO_2 und H_2O [9]). Alkohol fällt aus der Lösung in KOH eine flockige, käsige, an der Luft unbeständige Kaliverbindung, die unmittelbar nach der Fällung wasserlöslich ist, nach dem Trocknen bei 100° hornartig, spröde, wenig quellbar wird. Durch Barytwasser, Strontiumhydrat sind konz. Lösungen von Dextran fällbar, verdünnte bilden damit nur ölige Schichten. Mit Bleizucker in der Kälte allmählich, beim Erhitzen sofort milchige Trübung, mit Bleiessig weißer voluminöser Niederschlag, mit alkalischer Kupferoxydhydratlösung hellblaue, schleimige, in überschüssigem Wasser lösliche Flocken; Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Rauchende Salpetersäure liefert eine amorphe, alkohollösliche Nitroverbindung. Das **Triacetat** $C_6H_7(CH_3CO)_3O_5$ ist eine weiße, amorphe, in Wasser, kaltem Alkohol, Äther unlösliche, in kaltem Eisessig und heißem Alkohol, heißem Chloroform und Aceton mehr oder

---

[1]) Scheibler, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **24**, 309 [1874]; **25**, 112 [1875]. — Feltz, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **25**, 109 [1875]; **26**, 821 [1876]. — Jubert, La sucrerie indigène et coloniale **9**, 9 [1876]; zit. nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten. Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **25**, 105 [1875].

[2]) Van Tieghem, Journ. des fabricants de sucre **20**, 30, 32 [1879]; nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 425 [1904]. — Cienkowski, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **28**, 1017 [1878].

[3]) Andrlik, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **20**, 84 [1895/96].

[4]) Desfosse u. Péligot, The philosophical magazine **1843**. — Tilley u. Maclogan, The philosophical magazine **1846**, 28. — Kircher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 337 [1839]. — Brüning, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 197 [1857].

[5]) Wegner, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 789 [1890]. — Hessenland, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 671 [1894].

[6]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

[7]) Scheibler u. Bunge, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **29**, 1037 [1879]. — Kramer, Monatshefte f. Chemie **10**, 467 [1889]. — Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **93**, 2 [1881]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 852 [1881].

[8]) Bauer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 886 [1882].

[9]) Bräutigam, Chem.-Ztg. **25**, Ref. 245 [1901].

weniger leicht lösliche, unterhalb 100° gallertartig erstarrende Masse. Schmelzp. 250°. Das **Tribenzoat** $C_6H_7(C_7H_5O)_3O_5$ ein weißer, glasheller, amorpher, in Wasser, Alkohol, Holzgeist, Benzol, Äther, CS_2 unlöslicher, in Anilin, heißem Nitrobenzol, Chloroform, siedendem Eisessig löslicher, nicht reduzierender Niederschlag. Schmelzp. 210—220°. Das Dextran ist nicht dialysierbar. Es scheint doch auch nach der ursprünglichen Scheiblerschen Ansicht[1]) zu den ursprünglichen plasmatischen Stoffen der Zuckerrübe zu gehören und sich in der unreifen Rübe in Form kleiner Tröpfchen zu finden, was mit Rücksicht auf die nahe Verwandtschaft mit Glykose nicht von der Hand zu weisen ist[2]). Bei der Dextrangärung des Rohrzuckers durch Leuconostoc mesenterioides zerfällt dieser nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$ glatt in Dextran und Fructose, welch letztere dann vergoren wird. Saccharose wird, besonders in neutraler oder schwach alkalischer Lösung, viel reichlicher vergoren als Glykose und Fructose, und es entsteht Dextran in viel größerer Menge. Als Nebenprodukt soll Amylalkohol auftreten[3]).

Nach Liesenberg und Zopf[4]) soll die Saccharose zunächst invertiert und dann ohne Gasentwicklung unter Entstehung von Milchsäure und Dextran vergoren werden, wobei aber letzteres ausschließlich als Bestandteil der quellenden Gallerthülle, also nicht als Gärprodukt gebildet wird.

Aus den Produkten der schleimigen Gärung durch Streptococcus mesenteroides wurde Dextran isoliert. Bei 130° getrocknet hat das reine Produkt die Zusammensetzung $3(C_6H_{10}O_5) \cdot H_2O$, gewöhnlich teilt man ihm die Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ zu.

C. A. Browne[5]) hält es für ein hydratisiertes Produkt wechselnder Zusammensetzung. $[\alpha]_D^{20} = +218°$. Als Produkt der Hydrolyse mit 90 proz. H_2SO_4 wurde nur Dextrose gefunden.

Brüning beschreibt das Dextran als Gärungsgummi, Béchamp als Viscose.

Das Dextran kommt also in zwei Modifikationen vor, erstens als eigentliche in Wasser unlösliche Gallerte (Froschlaichsubstanz), zweitens als lösliches Gummi (Dextran). Es scheint[6]), daß die unlösliche Substanz sich zur löslichen so verhält wie die Muttersubstanzen der Metapektinsäure, der Arabinsäure, des Lävulans usw., welche ebenfalls in Wasser unlösliche Gallertsubstanzen sind und durch Erwärmen mit Alkalien löslich werden. Wahrscheinlich steigt die Molekulargröße mit der zunehmenden Schwerlöslichkeit.

Wenn man (nach Meigen und Spreng)[7]) 1200 g Hefe mit 12 l $^1/_4$ proz. KOH in der Kälte bei öfterem Wechseln derselben 6 Monate behandelt, durch mehrfaches Abgießen und Zentrifugieren mit Wasser gut auswäscht, den Rückstand mit Alkohol wiederholt reinigt, mit Äther verreibt und absaugt, so bleibt die von Hefegummi befreite Hefecellulose als feines, grauweißes Pulver in 12% Ausbeute zurück. Durch H_2SO_4, Jod-Jodkali wird sie braun gefärbt, welche Färbung beim Auswaschen mit Wasser verschwindet. Chlorzinkjod bewirkt keine Blaufärbung, Kupferoxydammoniak löst nicht.

Bei der Hydrolyse mit 3 proz. H_2SO_4 durch 10 Stunden am Wasserbade bleiben 8,6 g von 12 g ungelöst zurück, im gelösten Teil kann Dextrose, aber keine Mannose, Galaktose, Pentosen, Methylpentosen nachgewiesen werden. Auch der unlösliche Rückstand gibt bei der Hydrolyse nur Dextrose. Das in der Hefezellwand enthaltene Kohlehydrat ist demnach eine Hemicellulose, und zwar ein **Dextran.** Das von Gummi befreite Präparat wurde zur Reindarstellung des Hefedextrans 4 Stunden mit 15 proz. NaOH gekocht, die eingedampfte Lösung mit der gleichen Menge Alkohol versetzt, der weißflockige Niederschlag mit Alkohol gewaschen, mit Äther getrocknet, wieder in Wasser gelöst, mit HCl neutralisiert, bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion dialysiert und die eingedampfte Lösung mit Alkohol gefällt. Gibt mit Fehlingscher Lösung keinen Niederschlag, wird von Bleiessig und Barytwasser nicht gefällt; die wässerige Lösung opalisiert stark. $[\alpha]_D = +113°$. Das Hefedextran ist mit Salkowskis Erythrocellulose identisch. Nach dem Kochen mit verdünnter H_2SO_4 bleibt ein unlös licher, bräunlicher, stickstofffreier Rest, die „Hefecellulose". In der ursprünglichen Hefe ist keine Hefecellulose vorhanden, noch wird sie durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien gebildet. Die Hefecellulose ist keine echte Cellulose, entsteht in der Hefe offenbar erst aus einer Hemicellulose

---

[1]) Abraham, Chem.-Ztg. **26**, Ref. 222 [1902].

[2]) Zit. nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten. S. 429.

[3]) Jubert, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **27**, 464 [1877].

[4]) Liesenberg u. Zopf, Die deutsche Zuckerind. **17**, 904, 1644 [1892]. — Zulkowsky, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **77** [2], 647 [1878].

[5]) C. A. Browne, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 453 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1794.

[6]) Tollens, Handb. d. Kohlehydrate. S. 195.

[7]) Meigen u. Spreng, Zeitschr. f. physiol. Chemie **55**, 48 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1725.

$C_6H_{10}O_5$ durch Säuren oder Laugen. Sie ist ein Mannosedextran, das bei der Hydrolyse Dextrose und Mannose zu gleichen Teilen liefert. Hefecellulose und Salkowskis Achroocellulose sind identisch.

Andere Bakteriengummen. Happ[1]) beschreibt einen Bac. gummosus und einen Micrococcus gummosus, die eine wasserlösliche Gummose $C_6H_{10}O_5$ auscheiden. Die Gallerte des Bact. gummosum ist optisch inaktiv[2]); die aus einer Abart von Clostridium gelatinosum erhaltene[3]), scheint identisch mit Lävulan zu sein, die Hydrolyse ergibt ausschließlich d-Fructose; die Gallerte gewisser thermophiler Bakterien scheint ein Arabogalaktan zu sein[4]); ein von Maassen[5]) studierter Spaltpilz liefert ebenfalls Lävulan.

Die Frage nach der Entstehung und chemischen Natur gewisser Bakteriengummen hat durch die Beziehungen, in die man sie zum Gummifluß höherer Pflanzen zu bringen versucht hat, besonderes Interesse, indem man das aus der Rinde von Bäumen austretende Gummi direkt als Stoffwechselprodukt bestimmter Gummiflußbakterien aufgefaßt hat[6]). Das Gummi, welches gewisse Bakterien auf bestimmten Kultursubstraten erzeugten, lieferte bei der Hydrolyse ein Gemisch von Arabinose und Galaktose wie das natürliche, allerdings differieren die Werte der optischen Aktivtiät beträchtlich, $[\alpha]_D = +0{,}9°$ für Akaziengummi (Wattlegum) gegen $[\alpha]_D = +43°$ bei Bakteriengummi. Aderhold und Ruhland ist es gelungen[7]), aus kranken Kirschentrieben einen Spaltpilz Bac. spongiosus Aderhold et Ruhland zu züchten, welcher bei der Verimpfung in Kirschenteilen einen unter intensivem Gummifluß verlaufenden Krankheitsprozeß hervorruft und auch auf künstlichen Nährböden ein glasklares, weißlich-trübes Gummi erzeugten; als Nährquelle erwiesen sich verschiedene Zuckerarten, besonders aber Saccharose und Raffinose geeignet. Auf Invertzucker, Dextrose oder Fructose allein wird kein Gummi gebildet. Das Gummi löst sich leicht in Wasser zu einer trübgrauen, etwas klebrigen Flüssigkeit, reagiert neutral. Nach wiederholtem Ausfällen mit Alkohol und Lösen in Wasser gewinnt man ein hygroskopisches, weißes, in Wasser leicht zu einer opalescierenden Lösung lösliches Pulver. Hydrolyse ergibt einen Fehlingsche Lösung reduzierenden Zucker, der die Pentosereaktionen lieferte und als Arabinose diagnostiziert wurde; das Gummi war reines Arabin; Galaktin war nicht vorhanden (während ja das Amygdaleengummi ein Arabin-Galaktin-gemisch darstellt). Nach Greig-Smith sollen folgende Mikroorganismen Verursacher der Gummibildungen sein: Bac. pseudarabinus, macrozamiae, indurans, Bac. acaciae, eucalypti, metarabinum, persicae, pararabinum, Bac. alatus. Das von Behrens[8]) gefundene Clostridium, welches die Wasserrotte des Flachses hervorruft, vergärt Gummi arabicum nicht. Was an Zellwandstoffen der Spaltpilze chemisch untersucht ist, zeichnet sich durch starke Verquellung und mehr oder weniger gummiartigen Charakter aus.

Gummisäure. Durch Oxydation der Glykose mittels alkalischer Kupferlösung fand Claus[9]) u. a. einen gummiartigen Körper, Reichardt[10]) ein Gummi, dessen Hydrolyse einen reduzierenden Zucker liefert, daneben eine Säure $C_3H_5O_5$, die er Gummisäure nennt, andere Autoren[11]) wollen daneben noch eine Oxygummisäure gefunden haben; diese Produkte sind übrigens wenig eingehend untersucht, die Analysenzahlen werden von anderen auf Tartronsäure oder Mesoxalsäure bezogen.

B. Hemicellulosen.

Die Cellulosen und ihre Derivate lassen sich nach Tollens[12]) in vier Gruppen einordnen:

1. Cellulose;

---

[1]) Happ, Bakteriol. u. chem. Unters. über die Gärung. Basel 1893.
[2]) Ritsert, Berichte d. pharmaz. Gesellschaft **1891**, 389.
[3]) Laxa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **26**, 122 [1901/02].
[4]) Schardinger, Chem.-Ztg. **26**, Ref. 54 [1902].
[5]) Maassen, Arbeiten d. biol. Abt. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes **5**, 16 [1905]; Centralbl. f. Bakt. **15**, 38 [1905].
[6]) Greig-Smith, The bacterial origin of the gums of the Arabin group. Proc. of the Linnean Soc. of New South Wales **1902—1904**.
[7]) Aderhold u. Ruhland, Centralbl. f. Bakt. [2] **15**, 376 [1905].
[8]) Behrens, Centralbl. f. Bakt. **8**, 114 [1902].
[9]) Claus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 14 [1868].
[10]) Reichardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 191 [1863].
[11]) Beyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 353 [1864]. — Felsko, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 356 [1869].
[12]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1434 [1901].

2. Hydrocellulosen, d. h. Derivate, welche unter der Einwirkung von Mineralsäuren bestimmter Konzentration aus Cellulose durch Hydrolyse hervorgegangen sind, und die sich in der Natur in ähnlicher Weise als Hemicellulose finden;

3. Cellulosen mit sauren, d. h. Carboxylgruppen; hierzu gehören die Pektinsäuren;

4. Cellulosen mit sauren (COOH)-Gruppen und reduzierenden (Aldehyd- oder Keton-) Gruppen, Oxycellulose, Celloxin.

Die Gegenwart von COOH-Gruppen in den Oxycellulosen bringt es mit sich, daß in diesen Körpern das Verhältnis H : O nicht wie 1 : 8, sondern 1 : 8 bis 1 : 9 ist; dadurch wird die Unterscheidung der Gruppen 3 und 4 von 1 und 2 ermöglicht. Die sauren Cellulosederivate besitzen, wie die Pektinstoffe, meist gallertartige Beschaffenheit; so hat Saack die aus Holz gewonnene Oxycellulose „künstliche Petkinsäure" genannt. Da auch in den Pektinstoffen mehr Sauerstoff vorhanden ist, als dem Verhältnis 1 : 8 entspricht, so dürften sie ebenfalls Carboxylgruppen enthalten[1]) und zu den Acidcellulosen gehören. Von anderen Oxycellulosen unterscheiden sie sich jedoch außer durch das Fehlen von reduzierenden Gruppen dadurch, daß sie neben Cellulose- auch noch Pentosegruppen enthalten, daher bei der Hydrolyse Arabinose oder Xylose liefern und mit Phloroglucin und HCl violettrote Reaktion geben.

Neben echter Cellulose kommen, namentlich in Pflanzensamen, aber auch in Samen und Fruchtschalen, in Holzkörper und Rinde der Bäume[2]) sog. Hemicellulosen vor, Substanzen, welche sich durch ihre leichte Löslichkeit in kochenden verdünnten Säuren, z. B. 1 proz. HCl, von der echten Cellulose unterscheiden, und von denen manche die bekannten Jodreaktionen der Cellulose geben, andere jedoch nicht, während wieder andere sich schon mit verdünnter Jodlösung allein blau färben, hierin also an die Stärke erinnern. Von Glycerin werden bei 300° alle Hemicellulosen im Gegensatz zu den echten Cellulosen gelöst. Ihre chemische Zusammensetzung ist wechselnd; bei der Hydrolyse geben sie Dextrose, Mannose, Galaktose oder Gemische derselben, außerdem aber bisweilen auch noch Xylose oder Arabinose, wonach man sie als **Dextrane, Mannane, Galaktane, Manno-Galaktane, Galakto-Arabane** usw. unterscheidet Aber auch Übergänge zur echten Cellulose kommen vor, die Reaktion mit Chlorzinkjod wird bisweilen auch von Hemicellulosen geliefert, z. B. von der im Endosperm von Lupinus hirsutus gefundenen[3]).

Liefert eine Substanz bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren Galaktose, Aarabinose, Xylose, so bezeichnet man die Muttersubstanz als Galaktan, Araban, Xylan und setzt zur Unterscheidung der verschiedenen Modifikationen die Buchstaben α, β, γ oder die Worte Meta-, Para- vor. Liefert sie gleichzeitig Galaktose und Arabinose, wird sie als Galaktoaraban bezeichnet. So findet sich in den Leguminosesamen ein Paragalaktoaraban, in den Zellwänden der Roggen- und Weizenkleie Arabanoxylan[4]), in den Samen von Cicer arietinum ein Paragalaktanaraban und ein Lävulan. Die Hemicellulosen des Weizens bestehen aus Pentosanen[5]).

Nach Schulze[6]) sind alle Kohlehydrate aus der Cellulosegruppe mit Ausnahme der schleimgebenden Stoffe und des Amyloids zu den Hemicellulosen zu rechnen. Reiß hat die in Mannose überführbaren Zellwandbestandteile als Reservecellulose bezeichnet, weil sie bei der Keimung des Samens gelöst und zur Ernährung des Keimlings verwendet werden; auch die in Leguminosensamen enthaltenen Hemicellulosen, welche bei der Hydrolyse Galaktose geben, werden beim Keimen für die Ernährung des Embryo aufgelöst. Die Begriffe **Reservecellulose** und **Hemicellulose** decken sich nicht, denn es sind Hemicellulosen auch in Teilen des Samens vorhanden, deren Bestandteile bei der Ernährung des Keimlings keine Verwendung finden, nämlich in den Samenschalen. Die Hemicellulosen der Pflanzensamen sind in Wasser, Diastaselösung, kalter verdünnter KOH unlöslich, durch Säuren ungleich leichter in Zucker überzuführen als die Cellulose, gegen Oxydationsmittel sehr wenig beständig, sie sind den Saccharokolloiden zuzurechnen (Schulze); sie sind in der Verdickungsschicht enthalten, ohne daß sie chemisch mit der Cellulose verbunden wären, aus der die primäre Membran besteht.

Nachdem schon Wieler[7]), Hoffmeister[8]) und andere die Verschiedenheit der echten Gerüstsubstanzcellulose von der als Reservestoff für künftige Wiederverwendung im Stoff-

---

[1]) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 292 [1895]; Chem. Centralbl. **1895**, II, 370 [1895].

[2]) E. Schulze, Schweiz. landw. Jahrb. **1904**.

[3]) E. Schulze u. N. Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 40 [1903].

[4]) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14** [1890].

[5]) Sherman, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1020.

[6]) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19** [1894].

[7]) Wieler, Landw. Versuchsstationen **32**, 363 [1886].

[8]) Hoffmeister, Landw. Jahrb. **17**, 2 [1888]; Landw. Versuchsstationen **39**, 461 [1891].

wechsel dienenden Reservecellulose nachgewiesen hatten, faßte E. Schulze in einer Reihe ausgezeichneter Untersuchungen[1]) diese Cellulosen als Hemicellulosen in einer eigenen Untergruppe zusammen; sie sind leicht angreifbar, in kalter, 5proz. NaOH ziemlich leicht, in heißen, verdünnten Lösungen der Alkalien und Erdalkalien sehr leicht löslich, werden durch Säuren wieder ausgefällt, verhalten sich gegen Cellulosereagenzien bisweilen wie echte Cellulosen, geben, mit verdünnten organischen und Mineralsäuren behandelt, sehr leicht 25—56% ihres Gewichtes ab und liefern dabei mehrere Hexosen und Pentosen gleichzeitig, bisweilen auch pflanzliches Amyloid. Fructose scheint neben Dextrose, Arabinose und Xylose der Hemicellulose in Wurzeln und Stengeln des Besenrieds **Molinia coerulea** enthalten zu sein[2]). Hemicellulosen sind enthalten in den Samen der Erbse, Bohne, Sojabohne, gelben und blauen Lupine, der Kaffeebohne, Dattel, der Cocos- und Palmnüsse, der Kresse, Päonie, Balsamine usw. Die Cellulosen des Tannen- und Buchenholzes[3]), der Weizenkleie, des Rotklees, des Kaffees, des Lupinensamens ergeben nach einstündigem Kochen mit 1,25—5proz. H_2SO_4 1,56—2,96% bzw. 4,29—8,39% Verlust, bei halbstündigem Stehen mit HNO_3 (spez. Gew. 1,15) bei 60° 3,43—6,99% und bei viertägiger Behandlung mit 5—10proz. NaOH in der Kälte 3,96—17,38% bzw. 31,10—45,05% Verlust. Vorheriges Trocknen bei 105° durch 48stündige oder längere Berührung mit 5proz. NaOH macht sie viel leichter angreifbar. Hierher dürfte auch die eigentümliche, leicht verzuckerbare Cellulose einiger Lebermoose gehören[4]).

Als **Reservecellulosen** werden jene Reservekohlenhydrate bezeichnet, welche als feste Ablagerungen an den Zellhäuten der Samennährgewebe erscheinen, äußerlich häufig schon durch die elfenbeinartige Konsistenz des Nährgewebes erkennbar[5]); bei der Keimung werden sie erweicht und gelöst. Von Familien, welche Reservecellulose als Vorratsstoff führen, sind zu nennen: Gräser, Palmen, zahlreiche Liliaceen, Amaryllideen, Irideen. Von Dikotyledonen manche Rubiaceen, Oleaceen, Loganiaceen, Convolvulaceen, Hydrophyllaceen, Primulaceen, Myrsineen, Sapotaceen, Ranunculaceen, Saxifragaceen, Anonaceen, Malvaceen, Pittosporeen, Zygophyllaceen, Balsaminaceen, Tropaeolaceen, Papilionaceen, Myrtaceen, Plantaginaceen[6]).

Einige Algenklassen sind reich an gallertartigen oder stark quellenden Wandsubstanzen, namentlich die Rot- und Braunalgen.

In der Zellmembran der Grünalge Cladophora glomerata ist Xylan und Dextrosecellulose enthalten, das Lebermoos Leioscyphus (Jungermannia) Taylori (Hoock) enthält Xylan, Araban, Methylpentosane und Dextrosecellulose, ebenso Mastigobryum trilobatum. Beim Laubmoos Sphagnum cuspidatum wurde Xylan und Dextrosecellulose, bei Polytrichum commune Pentosen und Dextrosecellulose gefunden[7]). Hierher gehören auch die Wandsubstanzen der Flechten (s. Flechtengallerte unter Pflanzenschleime).

Mit HNO_3 liefern die Kohlehydrate einiger Rotalgen folgende Mengen Schleimsäure[8]):

	Porphyra	15,53%
Asakusa Nori	= Porphyra tenera Kjellm.	15,58%
Rohes Gelidium	= Gelidium raw	15,09%
Gebleichtes Gelidium	= Gelidium bleached	15,67%
Tengusa	= Gelid. cartilagineum Grev.	12,97%
	Undaria pinnatifida	8,40%

Die übrigen Algen lieferten keine oder nur Spuren Schleimsäure. Enteromorpha compressa und Ecclonia bicyclis Zuckersäure; erstere auch Rhamnose. In den Algen sind enthalten: Galaktose, Glucose, Fructose, Pentosen und Methylpentosen.

Es ist noch unentschieden, ob es sich bei den Hemicellulosen um Mischkohlehydrate handelt, welche zugleich Derivate mehrerer Zucker sind, oder Gemenge (z. B. von Mannan und Galaktan) als Reservecellulose vorkommen. Bei Holzgewächsen spielen Reservecellulosen eine bedeutende Rolle[9]); dort zeigen die Zellwände der primären Rinde und die Membranen

---

[1]) E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 227 [1890], **16**, 387 [1892], **19**, 38 [1894].
[2]) Schulze u. Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 318 [1903].
[3]) Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 391 [1893].
[4]) Stenberg u. Klason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2541 [1886].
[5]) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 326.
[6]) Schellenberg, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **22**, 9 [1904].
[7]) J. Müller, Chem. Centralbl. **1905**, II, 687.
[8]) J. König u. Bettels, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **10**, 457 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1606.
[9]) Schellenberg, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **23**, 36 [1905]. — M. C. Potter, Ann. of bot. Jan. **1904**. — Leclerc du Sablon, Révue génér. de bot. Sept. **1904**.

der Leptomparenchymzellen bei vielen Holzgewächsen im Winter starke Verdickung, im Frühjahr auffallende Auflösungserscheinungen. Auch die Membranbestandteile in den unverholzten Innenlamellen der Libriformfasern zeigen Auflösungserscheinungen.

Die Aktivierung der Zellwandreservestoffe erfolgt bei der Keimung durch cytohydrolytische Fermente, welche erst bei der Keimung entstehen.

Die Hemicellulosen umfassen zwei funktionell verschiedene Untergruppen, nämlich I. **Reservecellulosen** in Samen, Sklerotien, seltener in Rhizomen, dicke, von Poren durchzogene Wandablagerungen in Speicherungsgeweben, bei Palmen, Liliaceen, Irideen. Die Samen besitzen hartes, hornartiges Endosperm; bei Gräsern als dünne, nichtporige Wandschichten. Bei Dikotylen in den Samen von Leguminosen, Ranunculaceen, Plantaginaceen u. v. a. Stärke und Reservecellulose können sich gegenseitig vertreten, so daß stärkereiche Samen keine Hemicellulose führen und umgekehrt. Die Mannane dienen stets als Reservenahrung, während Galaktane oft rein mechanisch die Festigkeit der Gewebe mitbedingen. II. Galaktane und Pentosane sind meistens allgemein verbreitete **Gerüstsubstanzen** mit mechanischer Funktion. Aus Hemicellulosen, welche sicher als Reservenahrung dienen, hat man durch Hydrolyse d-Mannose und d-l-Galaktose, selten d-Fructose (Steinnuß) und d-Glucose gewonnen. Die Reservekohlehydrate der Wandverdickungen sind also Mannogalaktane.

In Lupinus hirsutus ergaben die Samenkotyledonen 14,02% Araban und 53,34% Galaktan. Hydrolyse ergab d-Galaktose und l-Arabinose. Auch Magensaft erzeugt reduzierenden Zucker. Ptyalin, Pankreatin, Diastase und Takadiastase verzuckern nicht, aber lösen 15—40% Hemicellulose. Das Galaktoaraban, aber nicht alle Hemicellulosen färben sich mit Chlorzinkjod blauviolett. Die Samen werden nach mechanischer Zerkleinerung, Entfettung und Entfernung von Proteinstoffen mit NaOH einer Extraktion mit 90 proz. Alkohol unterzogen. Die Gramineen-Hemicellulose von Molinia coerulea Mönch. liefert bei der Hydrolyse Dextrose und Xylose neben wenig Lävulose[1]), die von Lupinus hirsutus[2]) Galaktose und Arabinose, die der Dattelkerne[3]) Galaktose und Mannose; sie ist gegen Säuren etwas widerstandsfähiger als die der Lupine und Molinia; die der Samen von Ruscus aculeatus Mannose neben wenig Arabinose, die Samenschalen von Pinus Cembra, Lupinus angustifolius und L. albus Galaktose, daneben Arabinose oder Xylose[4]). Zu den Hemicellulosen wird von einigen auch die Substanz der Mittellamellen der Kartoffel und anderer Pflanzen gezählt[5]); besonders das Vermögen der Pilze, Hemicellulosen zu lösen, spricht im Einvernehmen mit der Tatsache, daß die Mittellamelle von vielen Pilzen zerstört wird, für diese Anschauung[6]).

Physiologische Eigenschaften: Die Pilze sind gegen die Hemicellulosen mit Bezug auf das Lösungsvermögen spezialisiert. Schellenberg nimmt mindestens vier voneinander verschiedene hemicelluloselösende Fermente an, für deren spezifische Arbeit nicht die mehr oder weniger leichte Löslichkeit der betreffenden Cellulosen in Säuren, sondern allein deren chemische Konstitution maßgebend ist: 1. **Moliniacytase,** welche die aus Hemicellulose bestehende Wandverdickung des Speicherinternodiums von Molinia coerulea Mönch. oder eine Hemicellulose löst, die aus **Dextrose, Xylose** und wenig **Lävulose** besteht.

2. **Lupinuscytase,** welche die aus Hemicellulosen bestehenden Membranen der Lupinuskotyledonen löst, die bei der Hydrolyse **Galaktose** und **Arabinose** liefert.

3. **Phönixcytase,** welche die Hemicellulosen im Phönixendosperm löst, die **Mannose** und **Galaktose** beim Abbau liefert.

4. **Impatiencytase,** die Hemicellulose in den Kotyledonen von Impatiens balsamina lösend, welche bei der Hydrolyse Galaktose und Xylose ergibt.

Die Pektase, welche Pektin koaguliert, dürfte mit den hemicelluloselösenden Enzymen nahe verwandt sein; die Fähigkeit eines Pilzes, Mittellamellen zu lösen, die ja aus Pektin bestehen sollen, dürfte demnach nur der Eigenschaft der Organismen, Hemicellulosen in Lösung zu bringen, zuzuschreiben sein. Auch die von Bourquelot und Hérissey aufgestellte Seminase ist ein hemicelluloselösendes Enzym, welches der Phönixcytase am nächsten steht und aus Mannose und Galaktose bestehende Hemicellulosen angreift, aber Phönixhemicellulose unverändert läßt.

---

[1]) E. Schulze u. N. Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 318 [1903].
[2]) E. Schulze u. N. Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 40 [1902].
[3]) E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 227 [1890].
[4]) Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 100 [1906]. — Schulze u. Godet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 279 [1909].
[5]) F. Reinitzer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 194 [1897].
[6]) Schellenberg, Flora **98**, Heft 3, 279 [1908].

Die Hemicellulose der Palmen ist, trotz der mit den Schleimendospermen der Leguminosen gleichen Abbauprodukte von diesen stark verschieden, ist z. B. gegen Quellungsmittel viel resistenter, liefert mit Chlorzinkjod einen gelblichen, dann violetten Farbenton, während bei den Schleimendospermen keine Färbung zu bemerken ist.

In jungen Membranen treten viel mehr Hemicellulosen auf, während dieselben in der älteren Membran gegenüber der echten Cellulose immer mehr zurücktreten. Durch Einwirkung von gewissen Pilzen gelingt es, die Hemicellulosen von den Cellulosen, deren Lösung von jener der Hemicellulosen streng getrennt ist, zu trennen und die verschiedenen Hemicellulosen chemisch zu differenzieren.

Das Ferment des Preßsaftes aus Polyporus sulfureus[1]) löst die Substanz des Leguminosenendosperms, ebenso von verschiedenen Aspergillusarten[2]), ein diastatisches Ferment von Penicillium glaucum[3]) löst die Reservecellulose von Phönix dactylifera und Dracaena draco. Das Ferment von Ustilago Maydis[4]) löst die verquollenen Wände des Traganth, dagegen nicht die Dattelreservecellulose, die Takadiastase[5]) von Aspergillus oryzae löst die Reservecellulosen von Lupinensamen. Das Enzym, welches die Membranen der keimenden Gerste löst, wird, wie alle zellwandlösenden Enzyme, Cytase[6]) genannt und ist verschieden von der stärkelösenden Diastase (Seminase[7]), das die Hemicellulosen lösende, bei den keimenden Leguminosensamen mit Schleimendospermen gefundene Ferment bei Lupine, Dattel, vielleicht damit identisch).

Caroubinase[8]), das bei Ceratonia siliqua die Wände des Schleimendosperms lösende Ferment.

Nach Leclerc du Sablon[9]) findet in höheren Pflanzen eine Umwandlung von Reservestärke in Reservecellulose statt. Mannan, Galaktan, Araban werden als Reservestoffe angelagert, und zwar entweder als Verdickungsschichten in den Zellen der Samen oder in Form von Verdickungsschichten im Holzparenchym und in Holzfasern. Die Hemicellulosen Galaktan und Araban werden durch Enzyme in die Gummiarten Arabin und Galaktin übergeführt und können ins Gewebe wandern, bevor sie in die Zuckerarten Arabinose und Galaktose verwandelt werden. Diese Gummiarten finden sich in den ruhenden Reservestoffbehältern der Gattungen Acacia, Prunus, Astragalus usw. und heißen Reservegummi (Grüß). Als Reservecellulose werden jene Membranstoffe bezeichnet, welche die bei der Keimung sich lösenden Verdickungsschichten in den Samen mancher Pflanzen (Ornithogalum, Phönix) bilden. Diastatische Fermente bewirken die Lösung der Reservecellulosen; zerriebene Dattelkerne geben bei der Hydrolyse Mannose und Galaktose. In der hyalinen, hydrolysierten Randzone, die sich an den Verdickungsschichten bei Einwirkung der Diastase bildet, wird, nach vorausgegangener Einwirkung von KOH, durch Alizarin kaum eine merkliche Färbung veranlaßt, während die unveränderten Membranteile sich intensiv violett färben. Umgekehrt färbt Kongorot die inaktiven Stellen nur schwach, die vom Ferment angegriffenen intensiv rot. Es ist nach Grüß das Galaktan, welches durch das Alkalializarin gefärbt wird, wie überhaupt eine schöne Violettfärbung mit Alkalializarin den Kohlehydraten Arabin-Galaktin zukommt.

Grüß[10]) stellt sich die Bildung der unlöslichen Reservekohlehydrate, deren Molekül aus Zuckergruppen aufgebaut ist (z. B. Mannan aus Mannose) in folgender Weise vor: $n\ C_6H_{12}O_6 = C_{6n}H_{10n}O_{5n} + n\ H_2O$. Dabei kann ein Teil des Wassers $n\ H_2O$ in dem gebildeten Molekül $C_{6n}H_{10n}O_{5n}$ verbleiben. Der Faktor n ist wohl auch für die Bildung ein und desselben Kohlehydrats nicht konstant, wodurch eben die verschiedenen Modifikationen entstehen, die man als Meta-, Para- usw. Verbindungen bezeichnet. Ähnlich wie die Hexosen verhalten sich auch die Pentosen, für deren Kohlehydrate die Formel $n\ C_5H_8O_4$ gilt (z. B. Araban aus Arabinose). Wenn der Bildungsprozeß des Reservekohlehydrats nicht zu Ende geführt ist, so erscheint das n mit einem kleineren Betrag, als es im fertigen Hemicellulosemolekül besessen hätte, und das

---

[1]) Bourquelot u. Hérissey, Bulletin de la Soc. mycol. **1906**.
[2]) Hérissey, Revue génér. de bot. **1903**, 345.
[3]) J. Grüß, Festschrift für Schwendener 1898—1900.
[4]) J. Grüß, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **20**, 32 [1902].
[5]) E. Schulze u. N. Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 40 [1902]. — Newcombe, Ann. of bot. **1899**.
[6]) Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. **57**, 458 [1890].
[7]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 340 [1900].
[8]) J. Effront, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 16 [1897].
[9]) Leclerc du Sablon, Révue génér. de bot. **18**, 95 [1906]; **19**, 472 [1907].
[10]) J. Grüß, Bibliotheca botanica **39** [1896].

entstehende Kohlehydrat hat den Charakter eines Dextrins oder Gummis, es wird nach der zusammensetzenden Monose durch die Endung „in" bezeichnet. So wäre Mannin ein Zwischenprodukt der Dehydrokondensation von Mannose zu Mannan. Durch Hydrolyse lassen sich z. B. aus dem Dattelkern, in welchem ein Galaktomannan oder ein Gemenge der beiden Hemicellulosen Galaktan und Mannan vorliegt, beim Kochen mit verdünnten Säuren die Zuckerkomponenten gewinnen. Auch Diastase wirkt, wenn auch äußerst langsam, lösend ein; die Fermentwirkung kann auch mikrochemisch verfolgt werden. Dabei sollen durch unvollkommene Spaltung des Galaktomannanmoleküls eben jene dextrin- oder gummiartigen Körper intermediär entstehen (Galaktomannin). Das Molekül $n\,C_6H_{10}O_5$, $n'C_6H_{10}O_5$ zerfällt in mehrere Moleküle $(n - x)\ C_6H_{10}O_5$, $(n' - x')\ C_6H_{10}O_5$, $(x + x')H_2O$.

Aus der zugeleiteten Mannose soll nach Grüß bei der Dattel durch den Dehydrokondensationsprozeß zuerst das Mannan angelegt, erst später soll durch den gleichen Vorgang durch Intussuszeption die Einlagerung des Galaktans erfolgen; die Galaktose wird also erst später und in geringerer Menge in die bereits durch Mannanbildung verdickten Zellwände des Endospermgewebes hineingeleitet; in beiden Fällen soll erst die Gummibildung von Mannin und Galaktin vorausgehen. Bei der Lösung der Reservecellulose träte dann der umgekehrte Vorgang, also zunächst Lösung des leichter spaltbaren Galaktans, ein.

Die Hemicellulosen Mannan, Galaktan, Araban werden direkt oder indirekt als Reservestoffe angelegt. Im ersteren Falle geschieht dies in Form von verdickten Zellwänden im Endosperm der Samen (Phönix, Phytelephas) oder in Form von sekundären Verdickungsschichten in Libriform- und Holzparenchymzellen (Astragalus-, Prunus-, Acaciaarten usw.). Als indirekte Reservestoffe können sie gelten, wenn sie, wie im Endosperm der Gramineensamen, die Zellwände der stärkeführenden Zellen zusammensetzen. Eine Zellwand, welche aus einem Gemenge von zwei Hemicellulosen besteht, wird bei der Einwirkung diastatischer Enzyme fraktioniert gelöst, d. h. der eine Bestandteil früher als der andere; die Intermediärprodukte bei der Fermenthydrolyse der Hemicellulosen Galaktan, Araban, die Gummiarten Arabin, Galaktin können im Gewebe wandern, sie finden sich als Reservegummi (Grüß) in den ruhenden Reservestoffbehältern der Gattungen Acacia, Prunus, Astragalus usw.[1]).

Die Amylane

$C_6H_{10}O_5$

in Weizen, Roggen, Gerste aufgefunden[2]), in den unreifen Körnern zu 2—4% der Trockensubstanz enthalten und auch im Malz vorkommend[3]). **α-Amylan** ist ein weißer, in kaltem Wasser unlöslicher Körper, der in heißem Wasser gelatiniert, Kupferlösung nicht reduziert, in 1 proz. Lösung bei 22—26° $[\alpha]_j = -24°$ zeigt. Das **β-Amylan** ist in kaltem Wasser löslich, in 1 proz. Lösung bei 72—74° $[\alpha]_j = -73°$ und wird durch Kochen mit Kalkmilch in eine dem α-Amylan im Äußeren ähnliche Modifikation übergeführt, deren $[\alpha]_j = -144°$, nach Lindet $[\alpha]_D = -137{,}5°$ ist. Gerste hat 2% α-Amylan, 0,3% β-Amylan. Man erschöpft Gerstenmehl mit Alkohol und extrahiert dann mit Wasser, die Lösung wird eingedampft, mit Alkohol gefällt, worauf kaltes Wasser β-Amylan löst, α-Amylan als bräunliche Masse zurückläßt, welche durch Extrahieren mit verdünnter HCl, nacheriges Lösen in kochendem Wasser und Wiederfällen mit Alkohol von Aschenbestanteilen befreit wird. Beide Amylane gehen beim Hydrolysieren in Dextrose über. Einige amylanähnliche Stoffe kommen auch im Biere vor, reagieren neutral oder schwach sauer und sind durch Bleiessig, teilweise auch Bleizucker, fällbar und besitzen Rechtsdrehung, die von etwa $[\alpha]_D = +36°$ bis $[\alpha]_D = +288°$ ansteigt[4]). Mit starker NaOH + $CuSO_4$ lassen sich derartige Substanzen aus Bier, Malzextrakt, Hefendekokt, aus dem wässerigen Extrakt der Getreidekörner in Form von Kupferverbindungen abscheiden[5]), mit starker HCl lösen, mit Alkohol fällen, waschen und trocknen. Diese Amylane sind weiße, lockere Pulver oder durchscheinende, glasige Massen, nicht hygroskopisch, quellen langsam in kaltem, rasch in heißem Wasser, lösen sich kolloidal, reduzieren nicht, bräunen sich

[1]) S. dazu die kritischen Bemerkungen von W. Ruhland, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **25**, 302 [1907].

[2]) O'Sullivan, Journ. Chem. Soc. **41**, 26 [1882]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 735 [1882].

[3]) Jessen-Hansen, Chem.-Ztg. **21**, Ref. 78 [1897]. — Lindet, Bulletin de l'Assoc. des chemistes **20**, 1223 [1903]; nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 219.

[4]) Jodlbauer, Chem.-Ztg. **14**, 792 [1890].

[5]) Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie **1890**, 519.

bei 200°, zeigen Linksdrehung $[\alpha]_D = -26,8°$, geben bei der Verzuckerung auch Pentosen, beim Destillieren mit H_2SO_4 Furol und die charakteristischen Pentosefarbenreaktionen. Sie sind also nicht einheitlich, sondern umfassen verschiedene Kohlehydratgruppen. Bei Beggiatoa mirabilis fand Hinze[1]) ein Kohlehydrat, das er **Amylin** nennt, in Form von kleinen Körnchen im Plasma verteilt; es fällt sich bei reichlichem Jodjodkalizusatz blau.

Mannane

sind als Anhydride oder anhydridartige Kondensationsprodukte der Mannose weit verbreitet und enthalten häufig auch noch analoge Anhydride anderer Zuckerarten (Glykose, Galaktose, Pentosen, Methylpentosen) beigemengt oder chemisch gebunden; sie bilden einen Hauptbestandteil der Reservecellulose von Palmensamen, Dattelsamen liefern fast ausschließlich d-Mannose (Seminose), die Samen der Steinnuß (Phytelephas) enthalten ein Lävulomannan, das aus 1 T. Fructose und 20 T. Mannose besteht, die meisten Palmensamen enthalten Mannogalaktane[2]); die Samen von Asparagus und Ruscus sind reich an Mannanen, die Samen von Strychnosarten enthalten Mannogalaktane, ebenso die Leguminosen und Umbelliferen; in den Knollen der Aracee Hydrosme Rivieri v. Konjaku[3]) bilden zwei Mannane, das eine schleimig, das andere in Wasser unlöslich, 50% der Trockensubstanz; ferner in Liliumzwiebeln[4]), im Schleim der Orchideenknollen, welche Mannose und Dextrose, aber keine Galaktose liefern[5]). Fast reines Mannan wird aus den Wurzeln von Conophallus Konyaku und Pflanzenschleim aus Hydrangea paniculata, der neben Mannan auch Araban und Galaktan enthält, durch den Bac. mesentericus vulgatus aufgelöst, hydrolysiert[6]). Die Enzyme, welche Mannogalaktane bzw. Mannane und Galaktane spalten, werden als Seminase zusammengefaßt (Reiß, Hérissey). Die Samen von Diospyros Kaki führen ein Mannan als weiße, halbweiche Masse[7]). Die Hemicellulosen, speziell Mannosocellulose, werden wohl durch $KMnO_4 + HNO_3$, nicht aber durch Schulzes Gemisch völlig in lösliche Produkte übergeführt; so kann man also Cellulose im engeren Sinn (Dextrocellulose) direkt bestimmen[8]).

Von den in annähernd reiner Form dargestellten Mannanen ist zunächst jenes der Hefe zu erwähnen[9]). Hefe wird mit etwas Kalkmilch über freier Flamme dreimal je 6 Stunden ausgekocht, das mit Ammonoxalat genau entkalkte und etwas konz. Filtrat mit 1 Vol. Alkohol von 96% versetzt, die ausgefällte, gummiartige Masse sofort von der Mutterlauge getrennt, geschüttelt, wiederholt mit Alkohol geknetet und gewaschen, die gereinigte und erhärtete Substanz in kleine Stücke zerteilt, 8 Tage unter abs. Alkohol stehen gelassen, zu Pulver zerrieben und trocken abgesaugt. So erhält man 6—7% des Hefegummi an Mannan. $C_6H_{10}O_5$, weiße, amorphe Masse, in schwach alkalischer Lösung starke Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +283,7°$ bis $+287,6°$, in Wasser unter Aufquellen etwas löslich, in starkem Alkohol unlöslich, leicht in Alkalien löslich, nicht reduzierend, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, Hydrolyse gibt neben wenig Glykose d-Mannose. Bei der Oxydation hauptsächlich d-Mannozuckersäure neben wenig d-Zuckersäure. Beim Kochen mit Fehlingscher Lösung entsteht ähnlich wie bei Dextran ein Niederschlag, eine in trocknem Zustande grüne Kupferverbindung darstellend $(C_6H_{10}O_5)_2CuO + H_2O$. Bleiessig fällt aus der alkalischen Lösung die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2PbO + H_2O$, zersetzliche, wasserlösliche Masse. Trinitrat $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ ist weiß, wasserunlöslich, durch Kali leicht und unzersetzt verseifbar. Triacetat $C_6H_7(CH_3CO)_3O_5$ ist weiß, amorph, erstarrt nicht gallertig unterhalb 100° wie die analoge Verbindung des Dextrans, löst sich leicht in Eisessig, Aceton, $CHCl_3$, Alkohol in der Hitze, Nitrobenzol, jedoch nicht in Wasser oder Äther.

---

[1]) Hinze, Wissensch. Meeresunters. Neue Folge. Kiel 1902. Bd. VI.

[2]) E. Liénard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 593 [1902].

[3]) Tsuji, Landw. Versuchsstationen **45**, 436 [1895]. — Loew, Landw. Versuchsstationen **45**, 433 [1895]. — Y. Kinoshita, Bulletin Coll. Agricult. Tokyo **2**, 206 [1895]. — M. Tsukamoto, Chem. Centralbl. **1897**, I, 933.

[4]) Parkin, Botan. Ztg. **1901**, II, 303.

[5]) Gans u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2150 [1888]. — A. Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3199 [1903].

[6]) Sawamura, Bulletin Coll. Agricult. Tokyo **5**, 259 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1328.

[7]) Loew u. Ishii, Landw. Versuchsstationen **45**, 435 [1895].

[8]) Zeisel u. Stritar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1252 [1902].

[9]) Hessenland, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **42**, 671 [1892].

Das Mannan des Johannisbrotsamens, das **Caruban**[1]) (Carubin) (Secalin, Carobin), zeigt über H_2SO_4 getrocknet die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, ist eine weiße, schwammige, leicht zerbrechliche Masse, mit Wasser schleimig aufquellend, liefert mit 3—4 proz. KOH eine zähflüssige Lösung, löst sich in kalter HCl zu einer farblosen, weder polarisierenden noch reduzierenden Flüssigkeit, wird durch heiße Säuren zunächst zu amorphen Zwischenprodukten, die sich in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen, mit $[\alpha]_D = +48°$ hydrolysiert, die nicht vergoren werden und schwach reduzieren. Endprodukte sind d-Mannose neben wenig Galaktose[2]) und Arabinose (?). Es ist somit ein Galaktomannan. Das Samennährgewebe von Gleditschia triacanthos besteht aus einer analogen Substanz[3]). Findet sich auch in Roggen und Gerste; bildet Gallerte, ist inaktiv. Den bei der Hydrolyse entstehenden Zucker (d-Mannose) nannte Effront zunächst Carobinose; das cytolytische Enzym in den Johannisbrotsamen wird als Carubinase (Seminase) bezeichnet. Ihre Wirkung erfolgt in saurer Lösung und wird durch die Gegenwart von NaFl sehr begünstigt, durch Kalium und Ammoniumsalze aber geschädigt. Carobin findet sich auch in den Blättern und Rinde der Jacaranda procera Spreng[4]).

Ein Mannan $C_6H_{10}O_5$ (**Secalan**)[5]) ist auch aus Mehl und Kleie von Gerste und Weizen durch Alkohol extrahierbar. Durch starken Alkohol gefällt, gewaschen, über H_2SO_4 getrocknet, ist es eine weiße, voluminöse Masse, die mit Wasser und Alkohol zähflüssige Lösungen gibt, kein Rotationsvermögen besitzt, von Fehlingscher Lösung als blauer lockerer, in KOH unlöslicher Niederschlag gefällt wird und bei der Hydrolyse vornehmlich Mannose liefert.

Aus Amorphophallus Konjaku wurde ein Mannan gewonnen, das mit Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt, vor dem Trocknen in Wasser leicht löslich ist, bei 100° getrocknet aber unlöslich wird, nach rechts dreht, mit Fehlings Lösung einen blauen, mit ammoniakalischem Bleiessig einen weißen, mit $FeCl_3$ einen gelben Niederschlag liefert.

Mannane wurden ferner im Mutterkorn[6]), im Schimmelpilze Penicillium glaucum[7]), im Hefepreßsaft[8]), in der Alge Porphyra laciniata[9]), in den Wurzeln japanischer Aroideen[10]), in denen von Taraxacum-, Helianthus-, Cichorien-, Spargelarten[11]), des Rotklees[12]), zahlreichen Orchideenknollen[13]), teils in löslicher, teils in unlöslicher Form in den Wurzeln von Conophallus Konjaku[14]), im Gummi arabicum[15]), im Gummi des Ammoniakharzes[16]), in der Holzsulfitlauge[17]) gefunden. In den Blättern und Nadeln, im Holze bilden sie in zahlreichen Fällen die Rolle eines Reservestoffes, der im Wechsel der Jahreszeiten an Menge zu- und abnimmt, zur Zeit der Blattbildung verschwindet, ferner in zahlreichen Früchten. Bis zu 35% an einfachen[18]) und zusammengesetzten Mannanen enthalten die Reservecellulosen, die Hemicellulose und das „Horneiweiß" im Endosperm vieler Samen, z. B. bei Palmen, Liliaceen, Irideen, Rubiaceen, Klee, Coniferen, Steinnüssen, Spargel[19]). Besonders merkwürdig ist ihr

---

[1]) van Ekenstein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 719 [1897]. — J. Effront, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 38, 116 [1897].

[2]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 228, 391 [1899]; **133**, 49 [1901].

[3]) Goret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 60 [1900].

[4]) Peckolt, Pharmac. Journ. **12**, 812 [1882]; zit. nach Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 624.

[5]) Ritthausen, Journ. f. prakt. Chemie **1**, 102, 321 [1870]; Chem.-Ztg. **21**, 717 [1897].

[6]) Voswinkel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 906 [1891]; Chem. Centralbl. **1894**, 650. — Kruskal, Chem. Centralbl. **1892**, I, 371.

[7]) Zanotti, Chem. Centralbl. **1899**, 1210.

[8]) Kölle, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 429 [1900]. — Wroblewski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 1 [1901].

[9]) Tollens u. Oshima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1422 [1901].

[10]) Tsuji, Chem. Centralbl. **1894**, II, 1049.

[11]) Storer, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1155.

[12]) Storer, Chem.-Ztg. **27**, Ref. 241 [1903].

[13]) Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 721 [1902].

[14]) Kinoshita, Chem. Centralbl. **1896**, 45.

[15]) Ullik, Chem. Centralbl. **1892**, 432.

[16]) Frischmuth, Chem.-Ztg. **21**, Ref. 289 [1897].

[17]) Wheeler u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1046 [1889]. — Tollens u. Jackson, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 896 [1891]. — Lindsey u. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **5**, 154 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2990 [1890].

[18]) Reiß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 609 [1889]; Landw. Jahrb. **18**, 707, [1889]. — Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1192 [1889]; **24**, 2277 [1891]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 227 [1890]. — Bertrand, Chem.-Ztg. **16**, 1156 [1892]. — Liénard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 593 [1902]. — Kimoto, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1417.

[19]) Peters, Archiv d. Pharmazie **240**, 53 [1902].

Vorkommen in den Samen von Diospyros Kaki, weil hier im Fruchtsaft bloß Invertzucker gefunden wird[1]).

Galaktomannane[2]) finden sich in den Datteln, Palmkernen, Cocosnüssen, und zwar manchmal in so großen Mengen, daß sie als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der betreffenden Monosen verwendet werden können. Die Mannane des Johannisbrotes geben 40—50% [3]), die von Trifolium repens und Foenum graecum über 50% [4]), die der Palme Phoenix canariensis sogar 60% [5]), die von Gleditschia triacanthos bis 70%. Das Mannan der Luzerne ist eine weiße, mit Wasser langsam aufquellende, rechtsdrehende Masse mit $[\alpha]_D = +84,26°$, das aus Trifolium repens ist sehr ähnlich, löst sich aber leichter in Wasser und verdünntem Alkali, zeigt $[\alpha]_D = +81,1°$, das von Strychnos potatorum zeigt die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, läßt sich mit 2 proz. KOH beim Kochen ausziehen, mit Fehlingscher Lösung fällen, aus der Kupferverbindung durch Säuren in Freiheit setzen, mit Alkohol ausfällen. Die weiße, amorphe Masse löst sich leicht in heißem Wasser, in verdünnten Alkalien $[\alpha]_D^{15} = +74°$ und liefert ein amorphes Dibenzoat, das sich in Alkohol, Essigester und Benzol löst und $[\alpha]_D = +23°$ zeigt[6]).

Glykomannan[7]) findet sich im Samen von Ruscus aculeatus, ein

Fructomannan, aus dem sog. vegetabilischen Elfenbein von Phytelephas macrocarpa, mit kaltem, verdünntem Alkali als weiße, amorphe, in heißem Wasser leicht lösliche Masse gewinnbar, durch heißes Alkali leicht zersetzlich. $[\alpha]_D = -44,1°$. Dibenzoat zeigt $[\alpha]_D = -74°$[8]).

Diese Mannane sind durch verdünnte Säuren relativ leicht hydrolysierbar, das Mannan von Phytelephas liefert nach einstündigem Kochen mit 1,25 proz. H_2SO_4 oder dreistündigem Digerieren mit 2—3 proz. HCl 20% Mannose vom Gewicht der Späne, beim Kochen unter Druck 40% [9]). Die Hydrolyse erfolgt im Lebensprozeß ebenso leicht wie mittels Säuren durch Enzyme, welche das Reservemannan stets begleiten, in den wilden Hefen, welche von enzymliefernden Bakterien begleitet werden[10]), in den Datteln[11]), den Samen von Indigo, Bocksdorn, Luzerne, Klee, vielen Leguminosen[12]), in manchen Orchideenknollen[13]). Das Enzym des Johannisbrotes, die Seminase (Carobinase), hydrolysiert in saurer Lösung fast alle verschiedenen Mannane, hat sein Optimum bei 45—50° und wird bei 75—80° inaktiviert. Diastase, Emulsin, Invertin usw. vermögen es nicht zu ersetzen.

Die **Mannosocellulosen** sind von den eben besprochenen Mannanen durch ihre unvergleichlich schwerere Hydrolysierbarkeit charakteristisch unterschieden[14]); auch sie sind sehr allgemein Bestandteile vieler Reservecellulosen, unterscheiden sich aber von der echten Cellulose durch ihre immerhin leichtere Angreifbarkeit bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren. Entfettete Kaffeebohnen werden mit heißem 90 proz. Alkohol extrahiert, wodurch Rohrzucker und ein dextrinartiges Kohlehydrat in Lösung geht, filtriert, der Rückstand mit kaltem, verdünntem NH_4OH behandelt, mit 1,25 proz. H_2SO_4 gekocht, wodurch die Galaktose abgespalten wird und in Lösung geht (auch 6—7% Pentosane sind im Rückstande enthalten). Der Rest wird mit HCl + $KClO_3$ [15]), dann mit reinem, verdünntem NH_4OH extrahiert und

---

[1]) Ishii, Chem. Centralbl. **1894**, II, 1048. — Champenois, Etudes des hydrates de carbone de réserve de quelques graines d'Ombellifères et de Cornées. Thèse, Paris 1902.

[2]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 644. — Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2579 [1890]. — Schulze, Steiger u. Maxwell, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 227 [1890]. — B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2190 [1906] (Galactan und Mannan als Hemicellulosen in Flechten).

[3]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 228, 391, 614 [1899].

[4]) Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1719, 1731 [1900].

[5]) Goret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 60 [1900].

[6]) Baker u. Pope, Chem. Centralbl. **1900**, 848.

[7]) Dubat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 942 [1901].

[8]) Baker u. Pope, Proc. Chem. Soc. **16**, 72 [1900].

[9]) Formenti, Chem. Centralbl. **1902**, II, 536.

[10]) Sawamura, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1328.

[11]) Grüß, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **12**, 60 [1894]. — Bourquelot, Chem.-Ztg. **25**, 687 [1901].

[12]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1719 [1900]; **131**, 113, 903 [1900].

[13]) Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 721 [1902].

[14]) Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2277 [1891]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 387 [1892]; **19**, 38 [1894]; Chem.-Ztg. **17**, 1263 [1893]. — Ewell, Amer. Chem. Journ. **14**, 473 [1892].

[15]) Hoffmeister, Landw. Jahrb. **17**, 239 [1888].

schließlich mit 75 proz. H_2SO_4 verzuckert[1]), wobei viel Mannose, wenig Dextrose resultiert. Die Kaffeebohnen enthalten im Wasser unlöslichen Anteil Pentosane, Galaktan und Mannan, welches letztere durch stark verdünnte, heiße Mineralsäuren, durch $H_2SO_4 + HNO_3$, ferner $HCl + KClO_3$, durch KOH bei 180° fast gar nicht angegriffen wird, dagegen in HCl-haltiger $ZnCl_2$-Lösung, in salzsaurer $KMnO_4$-Lösung, in Kupferoxydammoniak löslich ist, sich also als Mannosocellulose verhält und sich von der Dextrosocellulose durch Lösen in Kupferoxydammoniak und Einleiten von CO_2 durch eine ganz bestimmte Zeit, wodurch letztere gefällt wird, trennen läßt[2]). Der Rückstand wird nach Eindampfen mit verdünnter HCl behandelt. Mit Chlorzinkjod färbt sie sich nicht blau wie Cellulose und wird von Gilson daher als **Paramannan** bezeichnet, dieses dürfte aber aus der Mannosocellulose durch Wasseraufnahme entstanden, also ein von ihr verschiedenes Produkt sein. Die Mannosocellulose bildet Sphärokrystalle oder kleine Kügelchen, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in kalter konz. H_2SO_4 und in Kupferoxydammoniak. Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$. Solche Mannosocellulose, deren Hydrolyse mit konz. H_2SO_4 ausschließlich Mannose liefert, ist in den Johannisbrotsamen, in den Früchten des Wasserfenchels[3]) und im verholzten Gewebe zweijähriger Zuckerrüben vorhanden[4]); im Holzgewebe vieler Coniferen und Cycadeen, nicht[5]) aber Gnetaceen, dagegen finden sich zusammengesetzte Mannosocellulosen, deren Hydrolyse neben Mannose auch noch d-Glykose oder Galaktose ergibt. Ebenso im Samen von Phoenix canariensis[6]), in Asplenium und Aspidium[7]), überhaupt einigen Moosen und Farnen. Der Anteil der Hefecellulose, welcher bei der Hydrolyse ebenfalls Mannose und Dextrose liefert, nimmt eine Mittelstellung zwischen Mannan und Mannosocellulose ein, indem derselbe leichter hydrolysierbar ist als letztere, aber schwerer als die übrigen Mannane. Im Samen der Steinnuß finden sich neben geringen Mengen Araban und Methylpentosanen Mannane in zwei Modifikationen: als Hemicellulose und als Mannosocellulose; die Dextrosecellulose, die sich ebenfalls findet, macht hier etwa den dritten Teil der Mannosecellulose aus[8]). Was die Hydrolyse durch Enzyme anlangt, so erfolgt diese namentlich bei den gegen Säuren resistenteren Mannanen nicht durch ein einzelnes, sondern erst durch eine Gruppe mehrerer Enzyme, da nur bestimmte Enzyme namentlich die erste Periode der eingreifenden Hydrolyse ebenso energisch wie Mineralsäuren durchzuführen imstande sind. Solche energisch wirkende Enzyme zur Einleitung des Hydrolysenprozesses sind in den Palmensamen und in Phytelephas vorhanden, fehlen aber den Luzernensamen[9]).

Bezüglich der Fähigkeit, aus Mannan Mannose zu erzeugen, wurden das Pankreas des Schweines, Kaninchenblut, Kaninchenserum, Hühnerserum, Pankreassaft des Hundes geprüft, speziell auch die Wirkung der Darm- und Pankreasdiastasen des Schweines auf Nama Konyaku durch dreitägige Verdauung bei 37° (aus Wurzeln von Konophallus Konyaku durch mehrstündiges Kochen mit Kalkwasser gewonnen), ferner auf Kori Konyaku (durch Ausfrierenlassen des Wassers aus Nama Konyaku als poröse Masse) und von Magensaft auf Kori Konyaku; sämtlich mit negativem Ergebnis, wodurch erwiesen erscheint, daß Mannane, die von den Orientalen in Form der Salepwurzeln, von den Japanern als Konyaku genossen werden, für Menschen und höhere Tiere unverdaulich sind. Vielleicht besteht ihre Funktion in einer Erleichterung der Darmperistaltik[10]).

Galaktane

sind anhydridartige Körper, deren Hydrolyse entweder nur Galaktose oder neben dieser noch andere Zuckerarten ergibt; einige verhalten sich gegen Laugen selbst in der Hitze sehr resistent, während andere schon bei kurzem Erwärmen zerstört werden. Die verschiedenen Modifikationen werden durch Vorsetzen von α, β, γ oder den Silben Meta-, Para- unterschieden. Galak-

---

[1]) Flechsig, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 523 [1882].
[2]) Gilson, Chem. Centralbl. **1893**, II, 530; Chem.-Ztg. **17**, 1264 [1893].
[3]) Champenois, Journ. de Pharm. [6] **14**, 228 [1901].
[4]) Stoklasa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 294 [1898/99].
[5]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 1025 [1899].
[6]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 302 [1901].
[7]) Schulze, Chem.-Ztg. **19**, 1466 [1895]. — Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 152 [1896].
[8]) S. Ivanow, Journ. f. russ. Landw. **56**, 217 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1873.
[9]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1193, 1404 [1903].
[10]) Mme. u. M. Gatin, Bulletin des Sc. Pharmacol. **14**, 447 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1181; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **58**, 847 [1907].

tane finden sich in manchen Bakterienschleimen[1]), dagegen soll es (Hessenland) der Hefe fehlen, während andererseits wieder aus der Hefe ein Gummi dargestellt wurde, das bei der Oxydation mittels HNO_3 ein Gemisch von Oxalsäure und Schleimsäure ergab, so daß doch die Anwesenheit eines Galaktans darin wahrscheinlich wäre[2]). Galaktane treten ferner als wesentliche Bestandteile der Flechtenpilze auf; so das **Lichenin,** welches auch als Flechtenstärke[3]) bezeichnet wird, weil es mit Jod Blaufärbung zeigt, eine Reaktion, die allerdings dem Isolichenin zukommt. Es fällt beim Abkühlen gallerartig aus[4]), reduziert stark, wird von Jod nicht gefärbt und ist optisch inaktiv. Löslich in Kupferoxydammoniak und Zinkchlorid. Neben Galaktan kommt darin noch ein Paragalaktan vor; die meisten anderen Autoren bezeichnen Lichenin, welches sich z. B. in Cetraria islandice L. (isländisches Moos) bis zu 70% findet, als Dextroseanhydrid. Auch bei der Umsetzung des Milchzuckers durch Bact. lactis aerogenes wird Galaktan gebildet, wodurch die Milch schleimig, stark fadenziehend wird[5]); in saccharosehaltigen Nährböden werden Galaktane auch durch Bact. sacchari[6]) und Bac. Atherstonei[7]) gebildet.

Sie sind ferner sehr verbreitet in Samennährgeweben und Gummiarten; so in den Samen von Lupinus, Soja, Coffea, Pisum, Faba, Cocos, Elaeis, Phoenix, Tropaeolum, Paeonia, Impatiens, Phaseolus (hier 5,36%) (Maxwell). Bei der Samenkeimung wird das Galaktan vollständig verbraucht; die Kotyledonen 14 Tage alter etiolierter Keimpflanzen von Lupinus angustifolius lieferten nur 1/10 der Glucose und 1/25 der Schleimsäuremenge wie die ungekeimten Samen[8]). Galaktane sind enthalten auch in der Gallerte des Carrageenmooses[9]), im Weingummi[10]), im Melonensamen[11]), im Samen der Mistel[12]) und Paprika[13]), in den Getreidearten[14]), der Flachsfaser[15]), im Kiefernholz[16]) und in der Sulfitlauge[17]).

α-Galaktan (α-Galaktin): In den Samen der Luzerne[18]) zu 42%, in Bohnen[19]), in der rohen Gerste[20]) und in weit höherem Grade im Malz. Gummiartige Substanz, in lufttrocknem Zustande weiße Knollen, Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, in Wasser langsam und unter Aufquellen zu einer klaren, klebrigen Flüssigkeit löslich, durch starken Alkohol und durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker fällbar, rechtsdrehend $[\alpha]_j = +84,6°$, durch HNO_3 zu Schleimsäure oxydiert. Pankreatin, Ptyalin greifen nicht an. Hydrolyse mittels verdünnter Säure liefert Galaktose, daneben kleine Mengen einer anderen, bisher nicht krystallisiert erhaltenen, nicht untersuchten Zuckerart, vielleicht Fructose (Lindet).

β-Galaktan: früher für identisch mit Lupeose angesehen. In gewissen Produkten der Rohrzuckerindustrie[21]). Gelbliche, in Wasser langsam lösliche Substanz, in getrocknetem

---

1) Schardinger, Centralbl. f. Bakt. [2] **8**, 144 [1902].

2) Schützenberger, Bulletin de la Soc. chim. **21**, 204 [1874]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **78**, 493, 698 [1874].

3) Bauer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 46 [1886]. — Stenberg u. Klason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2541 [1886]. — Hönig u. Schubert, Monatshefte f. Chemie **8**, 452 [1887]. — Errera, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 253 [1885]. — Nilson, Chem. Centralbl. **1893**, II, 942.

4) Escombe, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 288 [1896].

5) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2477 [1900].

6) G. Smith, Proc. of the Linnean Soc. **1902**, 138; **1903**, 834.

7) G. Smith, Proc. of the Linnean Soc. **1904**, 442.

8) Schulze u. Steiger, Landw. Versuchsstationen **36**, 391 [1889]. — Schulze, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 66 [1896].

9) Haedicke, Bauer u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 24 [1887].

10) Maumené, Bulletin de l'Assoc. des chimistes [3] **9**, 138 [1898]; nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 690. — Nivière u. Hubert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 360 [1895].

11) Forti, Chem. Centralbl. **1890**, II, 582.

12) Müntz, Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 566 [1887].

13) Bitto, Chem. Centralbl. **1895**, II, 932.

14) Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 876 [1897].

15) Cross u. Bevan, Chem. News **60**, 280 [1889].

16) Seliwanoff, Chem. Centralbl. **1889**, 549.

17) Tollens, Weld u. Lindsay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2990 [1890]. — Goldschmidt, Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 792 [1898].

18) Müntz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **94**, 453 [1882].

19) Maxwell, Amer. Chem. Journ. **12**, 26 [1894].

20) Lindet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **20**, 1223 [1903].

21) Winter, Die deutsche Zuckerind. **15**, 538 [1890]. — Prinsen-Geerlings, Chem.-Ztg. **21**, Ref. 150 [1897].

Zustande ganz unlöslich, durch Alkohol fällbar, Oxydation ergibt Schleimsäure. Hydrolyse Galaktose. Aus Lupinensamen[1]) dargestelltes zeigt $[\alpha]_D = + 148,7°$. Jod gibt keine Färbung. Diastase wirkt nicht ein. Essigsäureanhydrid liefert ein in Alkohol und Essigsäure lösliches Triacetat $C_6H_7O_2(CH_3COO)_3$. Schmelzp. 101—102° [2]).

γ-Galaktan:[3]) Aus den Absüßwässern des Kalkschlammes, der bei der Verarbeitung unreifer Rüben entstand, durch Eindampfen des mit Oxalsäure von Kalk befreiten Waschwassers, wobei sich aus dem Sirup ein dicker, schleimiger, stark rechtsdrehender Niederschlag abscheidet, isoliert[4]). Im Äußeren ähnelt er dem unlöslichen Dextran oder Lävulan. Man knetet mit Wasser und Alkohol aus, löst durch Kochen in Kalkmilch, leitet CO_2 ein und dickt die klar abgezogene Lösung ein; mit Alkohol fällt dann das reine γ-Galaktan.

In kaltem Wasser, Alkohol ursprünglich unlöslich, in siedender Kalkmilch löslich, durch HCl wieder fällbar; in wasserhaltigem Zustand löst es sich dann in kaltem und heißem Wasser, in wasserfreiem Zustand aber nur in kochendem Wasser; in kaltem quillt es nur langsam auf, ohne jedoch zu gelatinieren. Wasserfreies Galaktan hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, weiße, spröde Masse mit muscheligem Bruch, für c = 10 bei 20° C ist $[\alpha]_D = - 238°$; es reduziert nicht, ist durch überschüssiges Strontiumhydrat und durch Bleiessig aus der konz. Lösung fällbar. Oxydation liefert Schleimsäure, Hydrolyse ergibt Galaktose. Nach Lippmann[5]) steht es vielleicht in näherer Beziehung zu der hochdrehenden Substanz (Galaktoaraban?), die Scheibler[6]) sowie Tollens[7]) in dem Rückstande beobachteten, der bei der Extraktion von Rüben nach Scheiblers Alkoholmethode hinterbleibt und aus der Lippmann durch Oxydation Schleimsäure erhielt. Das γ-Galaktan ist dem α-Galaktan von Müntz und dem β-Galaktan aus Lupinen ähnlich, unterscheidet sich aber von ihnen durch die sehr hohe spezifische Drehung, vom Dextran ist es durch die Bildung von Galaktose bei der Hydrolyse, vom Lävulan durch die Rechtsdrehung[8]) unterschieden.

Aus den Samen von Cicer arietinum wurde durch 70 proz. Alkohol ebenfalls γ-Galaktan gewonnen, das aus seinen konz. Lösungen durch abs. Alkohol isoliert wurde; weiße Flocken, sehr hygroskopisch, gibt mit Phenylhydrazin-Essigsäure kein Osazon, reduziert Fehlingsche Lösung erst nach dem Erhitzen mit Mineralsäuren, $[\alpha]_D^{20°} = + 146,66°$; nach der Hydrolyse ist das Drehungsvermögen um 90° verringert. Mit HCl + Resorcin erhitzt gibt es die Reaktion nach Seliwanoff[9]). Die in den Samen von Ruscus aculeatus enthaltene Hemicellulose lieferte bei der Hydrolyse Mannose neben wenig Arabinose (Mannan und Araban), die Samenschalen von Pinus Cembra, Lupinus angustifolius lieferten alle Galaktose, daneben Aarabinose oder Xylose[10]).

δ-Galaktan: Früher auch Gelose genannt, zuerst aus Agar-Agar[11]), dem Gallertstoff des Chinamooses (Sphaerococcus lichenoides), isoliert (s. a. Pararabin). Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ [12]), unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, verdünnten Säuren und Alkalien, in heißen verdünnten Säuren löslich, anfangs linksdrehend, nach längerem Erwärmen rechtsdrehend. Die Hydrolyse kann auch durch die Enzyme gewisser Bakterien erfolgen[13]); sie liefert Galaktose. Vermutlich enthält auch das sog. Ceylonmoos (Fucus amylaceus), das dem Chinamoos sehr ähnelt und ebenfalls Galaktose liefert, δ-Galaktan[14]).

---

[1]) Beyer, Landw. Versuchsstationen **9**, 177 [1867]; **14**, 164 [1871]. — Eichhorn, Landw. Versuchsstationen **9**, 275 [1867]. — Schulze u. Steiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 290 [1887].

[2]) Tollens, Lehrbuch der Kohlehydrate. S. 213.

[3]) Rietschel, Die deutsche Zuckerind. **10**, 1440 [1885]. — Collignon u. Beaudet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **9**, 179 [1898].

[4]) E. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1001 [1887]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **36**, 259 [1886]; **37**, 468 [1887]; **38**, 1252 [1888].

[5]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten. S. 689.

[6]) Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **3**, 341 [1879].

[7]) Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **30**, 513 [1880]; **35**, 481 [1885].

[8]) Zit. nach Tollens, Lehrbuch der Kohlehydrate **1**, 214.

[9]) N. Castoro, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 608—625 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, 918.

[10]) N. Castoro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 40 [1903]; **39**, 318 [1903]; **49**, 96 [1906].

[11]) Payen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **49**, 521 [1859].

[12]) Bauer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 283 [1884].

[13]) Gran, Chem.-Ztg. **26**, Ref. 358 [1902].

[14]) Greenish, Archiv d. Pharmazie [3] **20**, 241 [1882]. — Koch, Russ. Zeitschr. f. Pharmazie **25**, 619 [1886]; nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 690.

Paragalaktan (Paragalaktoaraban): Einer der wichtigsten Bestandteile der für die Keimung bestimmten Reservestoffe, in den verdickten Wandungen der Zellen vieler Kotyledonen oder in den Verdickungsschichten der Endospermzellen bei vielen Samen. Während des Keimungsvorganges durch die hydrolytische Tätigkeit gewisser Enzyme (**Alloiosis**)[1]) wieder verbraucht und völlig aufgezehrt[2]). Paragalaktoaraban ist enthalten in den Samen von Lupinen, Bohnen, Acker-, Sojabohnen, Erbse, Wicke, Kresse, Aucuba japonica, Balsamine, Päonie, in Palmkernen, Dattelkernen, Cocosnüssen, Kaffeebohnen[3]), in zahlreichen jungen Leguminosenpflanzen[4]), in den Kotyledonen von Lupinus luteus und angustifolius[5]). Wicke, Erbse, Sojabohne, Ackerbohne enthalten 15—20%, entschälte Samen von Lupinen, Erbsen, Bohnen, Wicken 8,76%, 18,66%, 6,82%, 7,36%; ungeschälte Samen der gelben Lupine 11%, entschälte 8—10%, die Samenschalen 17%[6]). Die gepulverten Samenschalen werden sukzessive mit Wasser, Alkohol, Äther und 0,2 proz. KOH extrahiert, wobei das Paragalaktan als weiße oder schwach gelbliche, feste, in Wasser, Alkohol, Äther, Kupferoxydammoniak unlösliche, in heißer 2 proz. KOH leicht lösliche Masse resultiert, die durch Alkohol aus dieser Lösung leicht gefällt wird, und zwar als gelbliche Kaliverbindung, die in Wasser schleimig aufquillt. Acetylierung ergibt ein Triacetat, das sich bei 225°, ohne zu schmelzen, zersetzt, amorph ist und sich in Wasser, Alkohol, Äther nicht löst. $C_6H_7O_2(CH_3COO)_3$, unlöslich auch in einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure. Oxydation des Paragalaktoarabans liefert Schleimsäure; Diastase und Kochen mit Wasser unter Druck verändern nicht, kalte 10 proz. HCl oder heiße Weinsäure bewirken langsame, Mineralsäuren beim Kochen schnelle Hydrolyse zu Galaktose und Arabinose; schon einstündiges Erhitzen mit 1 proz. HCl liefert 35% Galaktose[7]). Ein eigenartiges Paragalaktoaraban ist in den Samen von Lupinus hirsutus enthalten, ein weißes Pulver vom Aussehen der Stärke, welches durch 2 proz. H_2SO_4 und HCl, ebenso durch Magensaft leicht hydrolysiert wird. Diastase, Takadiastase und Ptyalin lösen 15—40% rasch, Pankreatin langsamer, die genannten Enzyme verzuckern aber nicht. Durch Schleimsäure- resp. Furolbestimmung ergab sich ein Gehalt von 53,34% Galaktan und 14,02% Araban. Das Galaktoaraban, aber durchaus nicht alle Hemicellulosen, färbt sich mit Chlorzink-Jod blauviolett.

Lupeose wurde früher für identisch mit β-Galaktan angesehen. In Lupinensamen[8]), aus denen es auch rein dargestellt werden kann. Zur Gewinnung werden 7 T. gepulverter Lupinensamen mit 40 T. 80 proz. Alkohol gekocht, die Lösung durch $Pb(OH)_2$ gefällt, filtriert und das Filtrat destilliert. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, die Lösung durch Gerbsäure gefällt und die überschüssige Gerbsäure, ohne zu filtrieren, durch Bleizucker entfernt. Nun wird filtriert, durch H_2S das Blei gefällt, mit verdünntem NaOH sorgfältig neutralisiert, zum Sirup verdampft und durch 95 proz. Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst, Verunreinigungen durch Phosphorwolframsäure gefällt, diese dann aus dem Filtrat durch Baryt entfernt. Der überschüssige Baryt wird durch CO_2 gefällt, filtriert, das Filtrat

---

[1]) Grüß, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **12**, 60 [1894].

[2]) Schulze, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 66 [1896]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 392 [1896].

[3]) Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1192 [1889]; **24**, 2277 [1891]. — Schulze, Steiger u. Maxwell, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 227 [1890]. — Bertrand, Chem.-Ztg. **16**, 1156 [1892]. — Maxwell, Landw. Versuchsstationen **36**, 15 [1889]; Amer. Chem. Journ. **12**, 51, 265 [1890]. — Liénard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 593 [1902]. — Champenois, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 885 [1901].

[4]) Schulze u. Steiger, Landw. Versuchsstationen **36**, 9 [1889]. — Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 38 [1894].

[5]) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 392 [1896].

[6]) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 392 [1896]. — Schulze u. Steiger, Landw. Versuchsstationen **39**, 269 [1891].

[7]) Schulze u. Steiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 290 [1887]. — Steiger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 237 [1890]. — Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 386 [1892]; Landw. Versuchsstationen **41**, 207 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2277 [1891]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **7**, 355 [1889].

[8]) Beyer, Landw. Versuchsstationen **9**, 177 [1867]; **14**, 164 [1871]. — Eichhorn, Landw. Versuchsstationen **9**, 275 [1867]. — Schulze u. Steiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 827 [1886]; **20**, 290 [1887]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 372 [1886]; Landw. Versuchsstationen **34**, 408 [1887]; **36**, 391 [1889]; **39**, 269 [1891]; **41**, 207 [1892]. — Schulze u. Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2213 [1892]. — Campani u. Grimaldi, Chem. Centralbl. **1888**, 1550. — Merlis, Landw. Versuchsstationen **48**, 419 [1897].

zur Sirupdicke eingedampft und durch 95 proz. Alkohol gefällt. Die reine Lupeose ist ein weißes, amorphes, zerfließliches, hygroskopisches Pulver, aus einem Haufwerk mikroskopischer Kügelchen bestehend. Bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet, besitzt sie die Zusammensetzung $(C_{12}H_{22}O_{11})_2$ oder $(C_{12}H_{22}O_{11})_3$ [1]). Erfolgt das Trocknen bei 110°, beginnt sie sich unter Wasserabgabe zu zersetzen, es hinterbleibt ein Körper $C_{12}H_{20}O_{10}$ (?).

In Wasser leicht, in wasserfreiem Alkohol und Äther ganz unlöslich. Bei 100° getrocknet ist für c = 5, $[\alpha]_D^{22} = +138°$, bei 110° für c = 10, $[\alpha]_D = +148{,}75°$. Die wässerige Lösung wird durch Jod nicht gefärbt, durch Alkalien und Fehlingsche Lösung nicht angegriffen, durch $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$ oder Natriumphosphat nicht, sondern nur durch überschüssiges kochendes Strontiumhydrat in Form einer Sr-Verbindung gefällt. Durch Oxydation mit HNO_3 entsteht Schleimsäure, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren 50% Galaktose und 50% eines Gemisches von Lävulose und einer unbekannten Monose (weder Dextrose noch Mannose noch eine Pentose). Die maximale Inversion[2]) erfolgt bei 1stündigem Erhitzen mit 2 proz. HCl, wobei 78,63% der theoretischen Menge an Monosen entstanden sind; von da nimmt mit längerer Kochdauer die Menge der Monosen infolge fortschreitender Zersetzung ab. Diastase greift nicht an.

Verbindungen: Außer der genannten Sr-Verbindung noch ein Tri- oder Hexaacetylderivat $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7O_2(CH_3COO)_3$ (?); weiße, amorphe Masse. Schmelzp. 101—102°, leicht löslich in einer Mischung von Äther + Chloroform und Alkohol + Essigsäure. Als Reservestoff zugleich mit reichlichen Mengen Paragalaktan in den Samen von Lupinus luteus und angustifolius enthalten. Sie wird bei der Keimung sehr rasch aufgebraucht. Die ungeschälten Samen enthalten 7 bzw. 11% beider Substanzen, die Samenschalen 5 bzw. 17%, die entschälten Samen 6—10% bzw. 8—10%.

Galaktoaraban $C_{11}H_{20}O_{10}$, aus unreifen Rüben bei längerem Liegen an einem warmen, trockenen Orte als gummiähnliche Masse ausquellend; es ist weiß, amorph, hart, spröde, durchscheinend, geruchlos, geschmacklos, in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich[3]). Mit Alkalien gekocht geht es in Lösung, aus der es durch Alkohol gefällt wird; in Wasser löst es sich unter Aufquellen, die Lösung ist rechtsdrehend. Bei der Destillation mit H_2SO_4 entsteht Furol, bei der Oxydation Schleimsäure. Die Hydrolyse liefert Galaktose und Arabinose: $C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5$.

Galaktoarabane finden sich ferner im Schleime verschiedener Flechten[4]), im Gummi von Acacia decurrens[5]), im Gummi arabicum[6]), im Gummi von Khaya senegalensis[7]), von Grevillea robusta[8]), im Schleime von Sterculia planifolia, Oenothera Jacquini und Kadzura japonica[9]), in den Früchten des Wasserfenchels[10]). Die Hydrolyse liefert möglicherweise zunächst bei allen gepaarten Galaktanen ein gemischtes Disaccharid, das erst sekundär weiter gespalten wird.

Galaktoxylan $C_{11}H_{20}O_{10}$, gummiartige, wasserlösliche Masse in Weizen, Gerste und Malz, die bei der Hydrolyse langsam und schwieriger als z. B. bei der Stärke[11]) die Monosen, hier Galaktose und Xylose liefert[12]).

$$C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5.$$

Auch in manchen Rohrzuckermelassen sind bis 30% Galaktoxylane, vielleicht im Zusammenhang mit Pektinstoffen enthalten[13]).

---

[1]) Schulze, Chem.-Ztg. **26**, 7 [1902].
[2]) Winterstein, Landw. Versuchsstationen **41**, 375 [1892].
[3]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3564 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 182 [1891].
[4]) Escombe, Chem.-Ztg. **20**, Ref. 299 [1896].
[5]) Stone, Amer. Chem. Journ. **17**, 196 [1895].
[6]) Martina, Chem. Centralbl. **1894**, 822.
[7]) Delacroix, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 728 [1903].
[8]) Roeser u. Puaux, Chem. Centralbl. **1899**, II, 1023.
[9]) Yoshimura, Chem. Centralbl. **1896**, 46.
[10]) Champenois, Journ. de Pharmac. [6] **14**, 228 [1901].
[11]) Amthor, Chem. Centralbl. **1894**, 933.
[12]) Lintner u. Düll, Zeitschr. f. angew. Chemie **4**, 538 [1891]. — Düll, Chem.-Ztg. **17**, 68 [1893]. — Munsche, Chem. Centralbl. **1894**, II, 301.
[13]) Chem.-Ztg. **21**, Ref. 150 [1897].

Galaktomannan findet sich als Bestandteil mancher Hemicellulosen in den Früchten von Coffea arabica und der Cocospalme[1]), des Johannisbrotes[2]), der Aucuba japonica[3]) und im „Horneiweiß" der Früchte mancher Strychnosarten[4]), von denen z. B. Strychnos Ignatii bis 50% Galaktose bei der Hydrolyse liefert.

Im Endosperm des Dattelsamens finden sich Mannane in Form sekundärer Zellhäute. Die Einwirkung des Dattelenzyms auf diese Hemicellulosen ist gering, immerhin wird es durch diese und auch durch Malzdiastase[5]) in Galaktose, d-Glucose und d-Mannose gespalten. Die Schleime gewisser Sorten von Chondrus crispus (Carrageen) sollen sich zu Galaktose, d-Glucose und d-Fructose hydrolysieren lassen[6]).

Galaktit[7]) $C_9H_{18}O_7$, aus gepulverten gelben Lupinen durch Extrahieren mit 80 proz. Alkohol zu etwa 1% gewonnen. Aus Wasser in rhombisch-hemiedrischen Täfelchen krystallisierend, Achsenverhältnis a : b : c = 0,5068 : 1 : 0,7332, aus Alkohol-Äther in farblosen, dünnen, sechseckigen Blättchen. Geschmacklos, in Wasser und abs. Alkohol leicht löslich, Äther unlöslich, optisch inaktiv, halbstündiges Kochen mit 5 proz. H_2SO_4 1 : 5 liefert über 60% Galaktose. Schmelzp. 142°.

Amyloid (pflanzliches), in den Samen der Kresse, Päonie Balsamine, Tropaeolum, Impatiens balsamina, Cyclamen europaeum, steht den Hemicellulosen und namentlich den Galaktanen nahe, dürfte aber höher molekular sein, jedenfalls gehört er eher zu diesen als zur Glykose und Cellulose[8]). Aus den mit Äther, Alkohol, verdünntem Ammoniak und kalter 1 proz. NaOH extrahierten Pflanzensamen wird es durch Erhitzen im Drucktopf bei 3—4 Atmosphären ausgezogen und durch wiederholtes Fällen mit Alkohol gereinigt. Farblose, durchsichtige, voluminiöse, in kaltem Wasser unlösliche, in Kupferoxydammoniak lösliche Gallerte, in heißem Wasser schleimig aufquellend, aus der Lösung durch Natrium-, Ammonium-, Magnesiumsulfat oder -phosphat fällbar. Sehr empfindlich ist die schöne Blaufärbung mit Jod, beim Erhitzen verschwindend, beim Erkalten wieder hervortretend. $[\alpha]_D = +93,5°$. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, beim Kochen mit HCl entsteht Furol, bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Schleimsäure und etwas Trioxyglutarsäure; Diastase wirkt nicht ein, ebensowenig kochendes Wasser unter Druck. Hydrolyse mit H_2SO_4 von 2,5% liefert Galaktose, Dextrose, Xylose, dagegen keine Mannose und Arabinose[9]). Cellulose, Hemicellulosen, schleimgebende Zellwandbestandteile und Amyloid sind zweifellos chemisch und genetisch miteinander verwandt, vielleicht Glieder des sukzessiven Abbaues, zwischen die aber wohl noch einige bisher unbekannte Glieder eingeschaltet sind[10]). Das von Winterstein untersuchte Amyloid enthielt reichlich Galaktoarabane. Im Essigbakterium (Bact. xylinum) wurde ebenfalls ein Kohlehydrat mit Amyloidreaktionen gefunden (Beijerinck). Cellulose gibt mit Jod + H_2SO_4 Blaufärbung, resp. Violettfärbung mit Chlorzinkjod; beide Färbungen treten erst mit dem durch H_2SO_4, resp. Chlorzink aus Cellulose gebildeten, beim Verdünnen gallertartig ausfallenden Körper ein, der ebenfalls Amyloid genannt wurde und dessen Natur noch gänzlich unerforscht ist.

Auch Cellulosen enthalten bisweilen galaktoseliefernde Gruppen, besonders reichlich die Cellulose der Rübenwurzel[11]). Auch der tierische Körper enthält wenig bekannte galaktanähnliche Substanzen, so das dem Glykogen analoge

Galaktogen[12]), dessen Existenz allerdings bis jetzt nicht bewiesen ist, in der Milch kommt ein den Galaktanen ähnlicher Stoff vor[13]).

---

[1]) E. Schulze, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2579 [1890].

[2]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 228, 391 [1899].

[3]) Champenois, Chem.-Ztg. **25**, 1115 [1901].

[4]) Baker u. Pope, Chem. Centralbl. **1900**, 848. — Bourquelot u. Laurent, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1411 [1900].

[5]) Grüß, Chem. Centralbl. **1897**, II, 665; Wochenschr. f. Brauerei **19**, 243 [1902].

[6]) Sebor, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **25**, 94 [1900/01].

[7]) Ritthausen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 896 [1896].

[8]) Trécul, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **47**, 687 [1858].

[9]) Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1273 [1892]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 353 [1893]. — Reiß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1842 [1891]; Landw. Jahrb. **18**, 761 [1889].

[10]) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 38 [1894].

[11]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **27**, 708 [1902/03].

[12]) Bert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **98**, 775 [1884]. — Thierfelder, Archiv f. d. ges. Physiol. **32**, 619 [1884].

[13]) Béchamp, Chem.-Ztg. **15**, 1126 [1891].

Lävulomannan, eine fructosehaltige Substanz von Hemicellulosencharakter, findet sich in Phytelephas macrocarpa (im Verhältnis 20 : 1), die mit verdünnten Alkalien hergestellten Lösungen sind linksdrehend. Auch aus α-Galaktan sollen sich geringe Anteile an Fructose abspalten lassen[1]).

Durch den Darmsaft verschiedener Mollusken und Crustaceen werden Galaktane und Mannane aus verschiedenen Pflanzensamen wie Medicago sativ., Trigonella, Foenum graecum, Phytelephas macrocarpa, Phoenix dactylifera bei Körpertemperatur in der verschiedensten Weise hydrolysiert. Sehr wirksam erwies sich der Darmsaft von Helix aspersa, H. nemoralis, H. pomatia; der Darmsaft von Astacus fluviatilis hydrolysiert leicht die Mannane von Phytelephas, viel schwieriger die von Medicago, Trigonella; ebenso der von Homarus vulg. und Maja squinado. Der Verdauungssaft von Carcinus moenas und Platycarcinus pagurus sind gegen alle untersuchten Galaktane und Mannane inaktiv[2]).

Dextran s. Gummi und Bakterienschleime.

Paradextran $C_6H_{10}O_5$ ist in der Membran des Steinpilzes, Boletus edulis, enthalten[3]) und kann daraus mit verdünnten Säuren ausgezogen und durch Alkohol als weiße oder gelbliche, amorphe, feinfaserige Masse gefällt werden. Die Lösung in Wasser ist gefärbt, opalesciert; das Paradextran ist in Kupferoxydammoniak unlöslich, in Säuren löslich, ebenso in 5 proz. KOH, färbt sich mit Jod und Chlorzinkjod gelb, gibt bei der Hydrolyse Traubenzucker. Aus Polyporus betulinus und anderen Arten gewann Winterstein ein Kohlehydrat $C_6H_{10}O_5$, das sich mit Jod + H_2SO_4 blau färbt, und das er **Paraisodextran**[4]) nannte. Eine weiße, amorphe, nicht reduzierende Masse, in kaltem Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in konz. Säuren und in 6 proz. NaOH löslich. In dieser Lösung zeigt es für $c = 4$ $[\alpha]_D = +240°$ und wird aus ihr durch Alkohol, KCl, NH_4Cl, Ammonium- und Magnesiumphosphat und durch Säuren ausgefällt; mit Jod + H_2SO_4 schöne Blaufärbung; Hydrolyse erfolgt langsam, alleiniges Produkt ist Traubenzucker.

Mit Paradextran dürfte Tanrets **Fongose** $(C_6H_{10}O_5)_6$ aus Aspergillus, Mutterkorn, Steinpilz, Lärchenschwamm, eine Substanz mit Säurecharakter, in Alkalien löslich und rechtsdrehend $[\alpha]_D = +25°$, identisch sein[5]).

Als **Amylomycin** wird eine Membransubstanz bezeichnet, die sich mit Jod allein blau färbt[6]). Auch die Ascusspitzen vieler Disco- und mancher Pyrenomyceten (Sordaria, Sphaeria), die Hyphen von Dematium pullulans, die Sporenhäute von Schizosaccharomyces octosporus färben sich ebenfalls mit Jod blau.

Fibrosin nennt Zopf[7]) die noch sehr wenig bekannten, als Reservestoffe fungierenden Kohlehydrate, welche als Inhaltskörper von reifen Podosphaerakolonien auftreten. Bact. xylinum[8]) enthält eine zur Verschleimung neigende Cellulose, die in Kupferoxydammoniak unlöslich ist, sich beim Erwärmen in konz. HCl löst, als Hydratationsprodukt Glucose liefert. Bei **Geaster** fand van Wisselingh in der Peridie und im Capillitium einen gegen Jod + H_2SO_4 mit Blaufärbung reagierenden Stoff, der in Glycerin schon unter 250° in Lösung ging und ein nicht mehr sich blau färbendes Skelett übrig ließ, das **Geasterin**[9]); in der Bartflechte Usnea barbata einen ähnlichen Stoff, der sich mit diesem Reagens, wenn die Säure mäßig stark angewendet wurde, violett färbte; in starker Säure tritt keine Färbung, sondern Lösung wie im Glycerin über 300° ein, das **Usnein**[9]). Dem Lichenin sehr ähnlich, bei der Hydrolyse d-Glucose, bei der Oxydation mit HNO_3 etwas Schleimsäure liefernd. Bei der

---

[1]) Lindet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **20**, 1223 [1903]. — Baker u. Pope, Proc. Chem. Soc. **16**, 72 [1900].

[2]) H. Bierry u. J. Giaja, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 507 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, 1102.

[3]) Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3113 [1894]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 52 [1894]; **20**, 342 [1895].

[4]) Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 774 [1895]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 134 [1896].

[5]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 921 [1897].

[6]) Crié, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **88**, 759, 985 [1879]. — J. de Seynes, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **88**, 820, 1043 [1879]. — Rolland, Bulletin de la Soc. mycol. France **3**, 134 [1887]; zit. nach Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 513.

[7]) Zopf, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **5**, 275 [1887].

[8]) Brown, Chem. News **53**, 237 [1886]; **55**, 270 [1887]. — O. Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 542 [1899].

[9]) Van Wisselingh, Jahrb. f. wissensch. Bot. **31**, 619 [1898]. — Ulander u. Tollens, Chem. Centralbl. **1906**, II, 860.

Destillation mit HCl entsteht Furol und Methylfurol. Es ist besonders in den Hyphen des axillaren Stranges der Phallusäste lokalisiert. Das Mutterkornsklerotium enthält ein Mannan[1]), das als Reservestoff fungiert; ein Mannin wurde auch in der Zellmembran von Penicillium glaucum gefunden[2]). Aus dem in China als Nahrungs- und Arzneimittel gebrauchten Pachyma Cocos Fries, dem Fuh-ling der Chinesen (einem unterirdischen, vielleicht zu Polyporus gehörigen Sklerotium), wurde die **Pachymose**[3]) (Pachyman) $C_{20}H_{48}O_{28}$ isoliert; sie ist in Kupferoxydammoniak, Wasser und sehr verdünnten Säuren unlöslich, in erwärmter Lauge und stärkerer Säure löslich und daraus durch CO_2 als Gallerte fällbar. Seine 4 proz. Alkalilösung ist optisch inaktiv, Jod + H_2SO_4 färben gelb; sie ist weiß und amorph, gibt bei der Hydrolyse Traubenzucker. Die gleiche Substanz bezeichnet Winterstein als ein Anhydrid der Glucose, sie macht 76—80% von der Knollentrockensubstanz aus. Das ähnliche Gebilde von Mylitta lapidescens enthält sogar 90% davon.

Eigenartige Inhaltskörper stellen die **Cellulinkörner** des Leptomitus lacteus Agardh dar, welche chemisch ebenfalls den Cellulosemodifikationen beizuzählen sind. Sie werden nicht durch Jod gefärbt, quellen nicht in Alkalien und lösen sich in Chlorzinkjodlösung und starker H_2SO_4. Jodbläuende Zellstoffe bei höheren Pilzen beobachtete Bourquelot[4]) im Gewebe des Stieles von Boletus pachypus Fries, Rolland[5]) bei Mycena tenerrima, Harley[6]) an Hydnum erinaceus Bull und H. coralloides Scop., R. Zimmermann[7]) bei Mucorarten, Lindner[8]) berichtet über die gleiche Jodreaktion bei den verschleimenden Membranen der Sproßkolonien von Dematium pullulans, deren Quellbarkeit und Gallertbildung zuerst Zopf beschrieben hat. Auch bei Hygrophorus u. a. finden sich Schleimbildungen als Hutüberzug, namentlich bei feuchter Witterung.

Durch Einwirkung von Buttersäurebakterien auf Stärkekleister gewann Villiers[9]) das **Cellulosin** (Cellulosan) $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot 3\,H_2O$ neben Dextrin zu etwa 0,3%; aus Wasser bzw. Alkohol erhält man es in opaken Krystallen ($C_6H_{10}O_5 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$) bzw. $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot C_2H_6O + 5\,H_2O$), die das Krystallwasser bei 110° verlieren; es ist weder reduzierend noch gärungsfähig, löst sich etwas in kaltem Wasser, zeigt wasserfrei $[\alpha]_D = +159{,}42°$ und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Bac. thermophilus, aus der Gruppe der Heubacillen, bildet aus verkleisterter Stärke, von der 100 g in 3 l Flüssigkeit bei 50° in 24 Stunden völlig gelöst werden, eine verwandte oder mit Cellulosen identische Substanz[10]). Man erhält ca. 3% eines in Prismen krystallisierenden dextrinartigen Stoffes $C_6H_{10}O_5 + 3\,H_2O$, in Alkohol unlöslich nicht reduzierend. $[\alpha]_D = +136{,}85°$. Hydrolyse liefert nur d-Glykose.

Pflanzliches Glykogen: Findet sich als weitverbreiteter Reservestoff in vielen Mycetozoen (Aethalium septicum), Pilzen, Mucorarten, Basidiomyceten und Bakterien[11]) und namentlich in langsam und auf zuckerreichen Nährböden wachsender Hefe[12]). Durch Selbstgärung glykogenfrei gewordene Hefe bildet bei 28° neues Glykogen aus Dextose, Lävulose, Saccharose innerhalb einiger Stunden, aus Galaktose und Mannose innerhalb einiger Tage; dagegen wird Glycerin, Arabinose, Sorbose, Milchzucker, Glykogen nicht verarbeitet; nach anderen[13]) soll Hefe aber auch aus Arabinose, Xylose, Rhamnose, Milchzucker, Maltose, Sorbinose, Erythrit, Mannit, Inosit, Glykogenbildung zu bewirken vermögen. Die Glykogen

---

[1]) Vonswinkel, Pharmaz. Centralhalle **1891**, 531; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 906 [1891]; Chem. Centralbl. **1891**, II, 655, 766; Pharmaz. Centralhalle **1891**, 505.

[2]) Zanotti, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1209.

[3]) Champion, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **75**, 1578 [1872]. — Winterstein, Archiv d. Pharmazie **233**, 398 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 774 [1895].

[4]) Bourquelot, Bulletin de la Soc. mycol. de France **7**, 155 [1891].

[5]) Rolland, Bulletin de la Soc. mycol. de France **3**, 134 [1887]; zit. nach Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 513.

[6]) Harley, Bulletin de la Soc. mycol. de France **11**, 141 [1895].

[7]) Zimmermann, Das Genus Mucor. Chemnitz 1871.

[8]) P. Lindner, Centralbl. f. Bakt. [2] **2**, 537 [1896]. — Zopf, Nova acta Leopoldina **40**, Heft 7 [1878].

[9]) A. Villiers, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 536 [1891]; **113**, 144 [1891].

[10]) Schardinger, Chem. Centralbl. **1903**, II, 1198.

[11]) Errera, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 253 [1885]. — Lindner, Chem. Centralbl. **1896**, II, 938. — Meyer, Chem. Centralbl. **1900**, II, 56.

[12]) Errera u. Laurent, Chem. Centralbl. **1888**, 252.

[13]) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **31**, 188, 211 [1894]. — Bokorny, Dinglers polytechn. Journ. **303**, 115 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, 553. — Kayser u. Boullanger, Chem. Centralbl. **1898**, II, 440. — Laurent, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 451 [1903].

bildung ist übrigens sehr abhängig von Temperatur, Luftzufuhr, Gehalt der Lösung an stickstoffhaltiger Nährsubstanz, Gegenwart freier Säure, Betrag des Zuckergehaltes usw. Hefen und einige Schimmelpilze bilden auch in an organischen Nährstoffen sehr armer Lösung Glykogen in ebenso großer Menge wie in sehr konz. Saccharosesolutionen, was vielleicht damit zusammenhängt, daß die in die Zelle hineindiffundierten Zucker nicht schnell genug zu Eiweiß umgewandelt werden können und dann als Glykogen gespeichert werden.

Grünen Pflanzen fehlt es vollständig[1]). Durch Vergleichung des tierischen (aus Kaninchenleber und Auster) und Pilzglykogens (Clautriau) stellte sich die auffallende Tatsache heraus, daß das aus dem Steinpilz (Boletus edulis), dem Fliegenpilz (Amanita muscaria) und Phallus impudicus gewonnene Glykogen mit dem tierischen sehr genaue Übereinstimmung, das Hefeglykogen jedoch deutliche, wenn auch geringe Unterschiede erkennen läßt. Das letztere zeigt in Lösungen schwächere Opalescenz, färbt sich mit Jod in gleicher Anwendung viel dunkler und mehr rotviolett als das braunrot werdende Glykogen der genannten Hutpilze und das tierische, wo übrigens die Jodfärbung schon bei Temperaturen von 58—60° verblaßt, die des Hefeglykogens dagegen erst bei 72—73°. Auch das Drehungsvermögen ist etwas verschieden, für Hefeglykogen $[\alpha]_D = +198{,}3°$, für das tierische $+191{,}1—191{,}2°$ [2]). Das Hefeglykogen liefert bei der Hydrolyse nur Glucose. Dem Glykogen nahe verwandt ist der mit Jod sich bläuende Inhaltstoff des Bac. amylobacter van Tiegh. u. a. ähnlicher Spaltpilze, den man als **Granulose** bezeichnet findet, und der weder mit der Stärke identisch ist, noch zu den jodbläuenden Membranstoffen in Beziehung steht. A. Meyer[3]) schlug dafür die Bezeichnung **Jogen** vor. Auch die aus Elaphomyces cervinus Schroet. dargestellten Körper **Mykodextrin** und **Mykoinulin**[4]) dürften dem Glykogen nahe verwandt sein, ebenso die in Penicillium zu 17% vorgefundenen invertierbaren Kohlehydrate[5]).

Das Hefeglykogen wird über Maltose zu d-Glucose hydrolysiert, gibt mit Wasser opalisierende kolloidale Lösungen, das Molekulargewicht ist unbestimmbar hoch; es stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, dessen wässerige Lösung durch Barytwasser fällbar ist. Das Glykogen kommt bei Pilzen in Hyphen und Plasmodien, aber nicht in Sporen vor und scheint als Ersatz für Stärke aufzutreten.

Es wird nachgewiesen durch die rotbraune Färbung mit Jodlösung[6]); diese Färbung verschwindet beim Erhitzen (je nach Herkunft und Reinheit bei niedrigerer oder höherer Temperatur) und bei Zusatz von Stoffen, welche wie Alkalien die lose Jodverbindung lösen. Es reduziert nicht, ist durch Alkohol sowie Barytwasser fällbar. Glykogenspaltende Enzyme sind Diastase, das Pankreasenzym und die von Hefezellen produzierten glykogenspaltenden Enzyme[7]). Von einigen wird angegeben, daß nicht Maltose[8]) das Zwischenprodukt der Hydrolyse ist, sondern Isomaltose.

Quantitativ wird Glykogen durch Pflügers Methode isoliert, welche sich auf die Widerstandsfähigkeit desselben gegen Kali gründet. Mikroskopisch fällt es schon in nicht mit Jod gefärbten Präparaten durch sein starkes Lichtbrechungsvermögen auf.

Physiologische Eigenschaften: Die Ablagerung und Erhaltung des gebildeten Glykogens folgt sehr verwickelten Gesetzen. So gibt der aus frischer Hefe abgepreßte Saft schon nach 6—12 Stunden die anfangs sehr deutliche Glykogenreaktion nicht mehr, zeigt sie aber wieder, wenn man ihn mit 10—30% Dextrose oder Lävulose versetzt und 60 Stunden bei 10—12°

---

[1]) Nachweise über das Vorkommen von Glykogen im Pflanzenreich: Kühne, Lehrb. d. physiol. Chemie **1868**, 334. — Errera, L'Epiplasme des Ascomycètes. Bruxelles 1882; Extr. de Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. [3] **4** [1882]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 253 [1885]; Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. [3] **8**, 602 [1884]; Botan. Ztg. **1886**, 316; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **5**, 74 [1887]; Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. [3] **24**, Heft 3 [1893]. — De Bary, Botan. Ztg. **44**, 377 [1886]. — Krafkoff, Scripta botan. horti Petropolitani [3] **1**, 17. — A. Meyer, Flora **86**, 428 [1899]; Praktik. d. botan. Bakterienkunde. Jena 1903. — Clautriau, Mém. de l'Acad. Roy. de Belg. **53**, 1 [1895/96]. — Hegler, Jahrb. f. wissensch. Bot. **36** [1901]. — B. Heinze, Centralbl. f. Bakt. [2] **12**, 43 [1904]; **14**, 9 [1905]. Hier ausführliche Besprechung alles bisher Bekannten.

[2]) Harden u. Young, Journ. Chem. Soc. **81**, 1224 [1902].

[3]) A. Meyer, Centralbl. f. Bakt. [1] **34**, 578 [1903].

[4]) H. Ludwig, Archiv d. Pharmazie **189**, 24 [1869] (2. Ser. **139**).

[5]) Cramer, Archiv f. Hyg. **20**, 197 [1894].

[6]) Braun, Chem.-Ztg. **25**, Ref. 242 [1901]. — Grüß, Chem.-Ztg. **27**, Ref. **26** [1903].

[7]) Cremer, Münch med. Wochenschr. **1894**, Heft 1; Zeitschr. f. Biol. **31**, 214 [1894].

[8]) Musculus u. Mering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 413 [1878]. — Osborne u. Zobel, Journ. of Physiol. **29**, 1 [1903].

stehen läßt, was auf synthetische, durch Protoplasma oder Enzyme vermittelte Umwandlungsvorgänge hinweist[1]). Neubildung und Verbrauch von Glykogen sollen überhaupt stets parallel und ohne Abhängigkeit voneinander verlaufen, so ergaben 28 Weinheferassen vor Beginn der Gärung geringen Glykogengehalt, der sich aber im Verlaufe der Gärung bis zu 33% der Trockensubstanz steigerte, dann aber wieder trotz Vorhandenseins von Zucker im Nährsubstrat wieder verbraucht wurde, so daß also das Glykogen ähnlich der Stärke den Charakter eines transitorischen Reservestoffes besitzt, was übrigens nicht unbestritten geblieben ist[2]). Ursprünglich glykogenfreier Hefepreßsaft zeigt auf Zusatz von Dextrose oder Fructose schon nach 12 Stunden deutliche Glykogenreaktion infolge Enzymsynthese. Mit Chloroformwasser digerierte Hefe unterliegt nicht der Selbstgärung, sondern scheidet einen rechtsdrehenden Zucker, d-Glucose, ab, dessen Quelle das Glykogen ist; das Glykogen wird durch ein Endoenzym, die Glykogenase, zerlegt, voraussichtlich aber durch einen reversiblen Vorgang auch synthetisiert. Auch durch zahlreiche andere Agenzien kann die Selbstgärung hintangehalten werden[3]). Sehr wichtig ist die Verwendung einer glykogenfreien Hefe für den gärungsphysiologischen Nachweis von Zucker im Harne, weil Hefen mit hohem Glykogengehalt unter Umständen Zuckergehalt im Harn vortäuschen können. Wenn das abgepreßte und gesiebte Hefenmaterial[4]) in dünner Schicht an der Luft bei etwa $+2°$ (im Eisschrank) 24 Stunden gehalten wird, so verschwindet das Glykogen vollständig, bei 20° in 8 Stunden, und im Thermostaten bei 35—45° in 3—4 Stunden. Eine Schwächung der Gärkraft tritt bei diesem Verfahren meist nicht ein; Zymin (Dauerhefe) eignet sich nicht, da sie Glykogen enthält[5]).

Pentosane.

Allgemeines: Muttersubstanzen der Pentosen[6]), welche aus ihnen durch Hydrolyse entstehen. Entsprechen der Formel $C_5H_8O_4$; 132 T. der Pentosane entsprechen 150 Gewichtsteilen Pentosen. Mit H_2SO_4 destilliert geben sie Furfurol. Bisweilen stehen in Pflanzenstoffen die Pentosane mit der Cellulose in chemischer Verbindung[7]).

Bestimmungen der Pentosane liegen von Tollens und seinen Schülern[8]) vor:

Rübenmark 25,80%; Roggenstroh 23,5%; Weizenstroh 25,1%; Gerstenstroh 23,2%; Haferstroh 23,5%; Erbsenstroh 17,11%; Wiesenheu 17,84%; Kleeheu 9,57% (10,85%); Buchenholz 22% (31,35%); Fichtenholz 8,7%; Eichenholz 18,75%; Birkenholz 23,83%; Maiskolben 32%; Biertreber 29,43%; Steinnußabfall 1,29%; Fichtennadeln 6,80%; Eichenblätter 10,30%; Buchenblätter 9,94%; Jutefasern 14,10%; Sulfitcellulose 5,33%; Kirschgummi 49,7%; Traganthgummi 31,30%; Holzgummi 77,72%; Agar-Agar 1,65%.

Die Pentosanmenge wird aus der gefundenen Quantität Pentose nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 : C_5H_8O_4 = 150 : 132$ (d. i. Reduktion mit dem Faktor 0,88) berechnet.

Die Eigenschaft, bei der Destillation mit verdünnter H_2SO_4 Furol zu geben und bei der Einwirkung bestimmter aromatischer Substanzen Farbenreaktionen zu zeigen, was man früher als für die Pentosane, jene anhydridartigen Derivate der Pentosen, als charakteristisch ansah, ist aber nicht für diese allein spezifisch, indem auch die in der Cellulose und deren Derivaten vorhandenen **Furoide**, von den Pentosanen ganz verschiedene Verbindungen, bald einzeln bald gemeinsam, diese Reaktionen zeigen. Neben den Pentosanen kommen noch vielfach

---

[1]) Cremer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2062 [1899].

[2]) Meißner, Chem. Centralbl. **1900**, II, 771, 1026.

[3]) Henneberg, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1515; **1903**, 344; Bulletin de l'Assoc. des chimistes **20**, 1192 [1903]. — Delbrück, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **32**, 695 [1894]. — Laurent, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 451 [1903]. — H. Will, Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **67**, 1088 [1892]. — P. Lindner, Centralbl. f. Bakt. [2] **2**, 537 [1896]; Mikrosk. Betriebskontrolle. 2. Aufl. 1898. S. 254. — R. Meißner, Centralbl. f. Bakt. [2] **6**, 517 [1900]. — R. Braun, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **24**, 397 [1901]. — M. Jodlbauer, Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Rübenzuckerind. **25**, 308 [1875]. — R. Meißner, Centralbl. f. Bakt. [2] **6**, 517 [1900].

[4]) F. Lafar, Handb. d. techn. Mykol. **4**, 436.

[5]) Buchner u. Meisenheimer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 167 [1904].

[6]) Stone, Chem. News **71**, 40 [1895]. — Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3584 [1891]. — Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 542 [1901].

[7]) E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 436 [1892].

[8]) Tollens u. Mitarbeiter, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. d. Deutsch. Reiches **44**, Heft 460 [1894].

Methylpentosane vor, welche bei der Destillation Methylfurol entstehen lassen. Sie sind[1]) z. B. in vielen Sorten arabischem, Kirsch- und Traganthgummi nachgewiesen, ferner in mehreren Arten Seetang, Fucus und Carragheenmoos (richtiger Carragheenalgen), im Torf, in den Blättern der Platane und Linde, im Fichten- und Buchenholze, im Holzgummi, in Leinsamen, im Buchweizen, in der Kleie und in den Salepknollen, in Birken-, Eichen-, Ahorn-, Erlenblättern[2]), in Birnblüten und Vogelbeeren, in manchen Arten von Hefegummi[3]), in Maiglöckchen und im Pektin der Ramiéfasern[4]), in einigen Aloinen[5]), in der Zuckerrübe und Rübensamen[6]), auch in manchen Harnen wurden sie gefunden[7]); ferner im Geddagummi und vielen Flechten und Algen[8]).

Der Gehalt der Pflanzenteile an Pentosanen ist von dem Entwicklungsstadium der Pflanze und vielfach auch von äußeren Faktoren abhängig. Die jungen Teile erwachsener Pflanzen enthalten weniger als die ausgewachsenen. In den Gräsern und Futterkräutern wechselt der Pentosangehalt mit dem Reifezustand und nimmt bei fortgesetzter Trocknung, besonders aber bei der Heugärung, erheblich ab[9]). Er beträgt im Wiesengras 15,44—18,22%, im Timothegras 15,33—21,07%, dagegen im Wiesenheu zuweilen nur 0,51—4,13%, meist aber doch 9,95—19,06%. Große Mengen Pentosane (starker Xylangehalt) enthalten die Getreidearten, deren Stroh 23,92—29,09% davon enthält. In unreifen Getreidekörnern, besonders in Haferkörnern, finden sich bis 27% der Trockensubstanz[10]), in reifen 4—10,52%[11]); Weizen-Hemicellulosen haben oft nahezu 100% aufzuweisen[12]), auch reinste Weizenstärke ist nie ganz pentosanfrei[13]). Reife Gerste besitzt ca. 10% Pentosane, selbst in den Zellwänden des Mehlkörpers[14]), die beim Bierbrauen aus dem Malz in die Würze und von da ins Bier übergehen[15]). In den frischen Eichen- und Buchenblättern finden sich 9,94—10,3%, in den abgestorbenen 15,7%[16]), herbstliche Blätter enthalten mehr Pentosane als grüne; ferner in den Fichtennadeln, in vielen Moosen, Flechten, Farnen, Schachtelhalmen, Bärlappen und Hutpilzen. Gegen Zersetzungen sind diese Pentosane sehr widerstandsfähig, denn in den oberen Schichten des Torfes findet man 2,65—12,75%, in den tieferen noch 3—5%, im vertorften Holz noch 8,13%[17]), in der Waldstreu 1,5—6%, in den Huminstoffen und im Humus der Ackerböden[18]) 1,5—4 bzw. 0,59—1,38%, in lufttrockener Braunkohle noch 0,3—0,4%[19]), selbst in fossilem Holz ließen sich bisweilen noch 2,17% auffinden, während die Steinkohle (Stoklasa) pentosanfrei ist.

In fertiggebildetem Holz vermehren sich die Pentosane nicht weiter, stark xylanhaltige Pentosane spielen eine wichtige Rolle als Reservematerial der Baumstämme. Das innere, äußere Holz und Rinde der Birke enthalten im Mai 39,23, 36,10, 30,82%, im Juli 30,52, 34,57, 21,07%, im Oktober 29,83, 29,97, 22,67% Pentosane[20]). Manche Baumharze häufen 20,65 bis 51,2% Pentosane an, die stark arabanhaltig sind, ebenso wie das arabische[21]), Kirsch-, Pfirsichgummi. Auch die Obstsorten[22]), Gemüse usw. weisen mehr oder weniger Pentosane

[1]) Tollens u. Widtsoe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 132 [1900].
[2]) Sollied, Chem.-Ztg. **25**, 1138 [1901]
[3]) Oshima, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 42 [1902].
[4]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **27**, 333, 708 [1902/03].
[5]) Léger, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **17**, 52 [1903].
[6]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 229 [1898/99].
[7]) Brat, Biochem. Centralbl. **1**, 147 [1901].
[8]) Votoček u. Vesely, Chem.-Ztg. **28**, Ref. 23 [1904].
[9]) Holdefleiß, Chem. Centralbl. **1900**, II, 284.
[10]) Jessen-Hausen, Chem.-Ztg. **21**, Ref. 78 [1897].
[11]) Stone, Chem. Centralbl. **1897**, 852.
[12]) Sherman, Amer. Chem. Journ. **19**, 242 [1897].
[13]) Weiser, Chem.-Ztg. **24**, 334 [1900].
[14]) Tollens, Chem. Centralbl. **1898**, II, 967. — Grüß, Chem. Centralbl. **1897**, II, 903.
[15]) Tollens u. Glaubitz, Chem. Centralbl. **1897**, 613; **1898**, II, 968. — Mohr, Chem.-Ztg. **19**, Ref. 265 [1895]. — Petit, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 510 [1897].
[16]) Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 508 [1902].
[17]) Tollens u. Feilitzen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2571 [1897]. — Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 508 [1902].
[18]) Chalmot, Amer. Chem. Journ. **16**, 229 [1894]. — Sestini, Landw. Versuchsstationen **51**, 153 [1899].
[19]) Councler, Chem.-Ztg. **21**, 2 [1897].
[20]) Storer, Chem. Centralbl. **1897**, II, 902.
[21]) Hefelmann, Chem. Centralbl. **1901**, II, 196.
[22]) Wittmann, Chem.-Ztg. **25**, Ref. 132 [1901].

auf, Himbeeren, Brombeeren und Trauben (daher auch Most und Wein) nur Spuren[1]). Ebenso ist der Gehalt verschiedener pflanzlicher Futtermittel 3—14%[2]), sowie einer Anzahl von Lebensmitteln[3]) und Gewürzen[4]) bemerkenswert, schließlich der verschiedener Papiersorten und deren Rohmaterialien.

In Vegetabilien sind folgende Quantitäten Methylpentosane und Pentosane enthalten[5]):

	Methylpentosane %	Pentosane %
Eichenholz (18jähr. Stamm)	2,26	19,06
Eichenholz (junger Stamm)	2,31	18,60
Eichenrinde I	2,08	14,21
Eichenrinde II	2,54	12,85
Cedernholz	2,90	12,36
Fichtenholz	4,70	10,03
Birke	2,68	23,59
Esche	2,95	17,24
Heu	2,73	17,43
Fucus vesiculos	3,16	6,32
Ascophyllum nod.	3,47	8,46
Roggenkleie	1,75	20,93
Hafer	1,09	12,76
Rapskuchen	1,72	6,25
Leinkuchen	2,62	9,73
Baumwollsaatenkuchen	1,72	6,23
Möhren (in Prozent der Trockensubstanz)	2,59	8,43
Kohlrüben (in Prozent der Trockensubstanz)	2,93	6,67

Die Ermittlung der Pentosane ist besonders bei der Analyse der Nahrungs- und Futtermittel zu berücksichtigen[6]).

Physiologische Eigenschaften: Die Pentosane werden nicht bei der Kohlensäureassimilation gebildet[7]) und sammeln sich demgemäß nicht am Tage in den Blättern an, werden auch nicht als Reservematerial für verschiedene Lebensprozesse aktiviert[8]); das Malz enthält z. B. alle ursprünglich in der Gerste vorhandenen Pentosane, kleine Mengen, welche trotzdem verschwinden, werden auf Kosten der Hexosane sofort wieder ergänzt. Nur bei Tropaeolum beobachtete Chalmot eine Abnahme der Pentosane während der Keimung. Nach Windisch und Hasse entfällt die Pentosanzunahme ausschließlich auf die Blatt- und Wurzelkeime. Der Gehalt der Pflanze an löslichen Pentosanen ist meist sehr gering, der an unlöslichen aber sehr bedeutend, sie werden vom Beginne des Wachstums an ziemlich parallel mit der Cellulose gebildet[9]). Wahrscheinlich sind sie sekundäre Abbauprodukte, Glieder eines regressiven Stoffwechsels. Nach Lippmann gehen kondensierte Hexosenmoleküle (Polysaccharide, Cellulosen, Hemicellulosen), deren Aldehydgruppen demnach vor der Oxydation geschützt sind, unter Oxydation der endständigen alkoholischen Gruppen, die in Form von Kohlensäure oder Ameisensäure (?) abgespalten werden, in Pentosangruppen über[10]). Diese indirekte Bildung

[1]) Comboni, Chem. Centralbl. **1897**, 207.
[2]) Canello, Chem. Centralbl. **1903**, 93.
[3]) Hehner u. Skertehly, Chem. Centralbl. **1899**, II, 486.
[4]) Saare, Chem.-Ztg. **23**, 175 [1899]. — Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1263 [1884].
[5]) J. Sebelien, Chem.-Ztg. **30**, 401 [1906].
[6]) König, Landw. Versuchsstationen **48**, 81 [1897]; Chem.-Ztg. **22**, 27 [1898]. — Kellner u. Hering, Chem.-Ztg. **23**, Ref. 350 [1899]. — Döring, Chem. Centralbl. **1897**, 614.
[7]) Chalmot, Amer. Chem. Journ. **15**, 21 [1893]; **16**, 618 [1894]. — Cross u. Smith, Chem. News **74**, 177 [1896].
[8]) Windisch u. Hasse, Wochenschr. f. Brauerei **18**, 493 [1901]. — Tollens, Chem. Centralbl. **1898**, II, 968. — Schöne u. Tollens, Chem. Centralbl. **1901**, 467. — Windisch u. Hasse, Chem. Centralbl. **1901**, II, 1099.
[9]) Stoklasa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 87 [1898/99]. — Götze u. Pfeiffer, Landw. Versuchsstationen **47**, 59 [1896]. — André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, **1514** [1902]. — Weiser, Chem.-Ztg. **26**, 276 [1902].
[10]) Tollens, Neue Zeitschr. f. Zuckerind. **37**, 14 [1896]. — Cross, Bevan u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1940 [1895]. — Wohl u. Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 552 [1899].

der Pentosane wäre eine Stütze für E. Fischers Hypothese, daß nicht Formaldehyd, sondern Glycerinaldehyd die nächste Vorstufe der Zuckerarten in den Pflanzen ist, denn die Kondensation des letzteren kann nur zu Hexosen, die des ersteren aber auch zu Pentosen führen.

Während des Keimens von Getreide- und anderen Gramineen-Samen im Dunkeln häufen sich Pentosane von 4% auf 12%, wahrscheinlich unter Mitwirkung einer Oxydase, bedeutend an[1]); eine wachsende Vermehrung der Pentosane findet auch mit der Zunahme des Alters der Pflanzen statt, parallel mit der Zunahme der Cellulose und Rohfaser, sowie mit der Verholzung; bei Blättern dauert die Zunahme der Pentosane sogar noch während des Trocknens und Absterbens fort. Ebenso bilden sich in zu reichlich gedüngten oder zu warm eingemieteten Rüben auf Kosten deren Zuckergehaltes Pentosane[2]), endlich auch bei der allmählichen Umbildung Pentosangruppen enthaltender Pflanzenteile selbst. Die Pentosane des gereiften Strohes sind von denen der jungen wachsenden Halme qualitativ verschieden, wie die Eigenschaften und Produkte der Hydrolyse zeigen, und betragen kaum 20% der Gesamtmasse[3]), die im übrigen aus ca. 23% Cellulosen und Hemicellulosen und ca. 34% Lignin bestehen; dasselbe gilt für die Pentosane jugendlicher, reifer einjähriger und samentragender zweijähriger Rüben[4]), die anfangs hauptsächlich in Form von Hemicellulosen mit bedeutendem Arabinosegehalt vorhanden sind, zuletzt aber in Form von Cellulosen und Ligninen mit vorwaltendem Xylosegehalt. Die junge Rübenwurzel enthält an Hemicellulose, Cellulose und Lignin 14,48, 5,22, 5,03% der Trockensubstanz, die zweijährige 11,66, 15,23, 29,84% und das stark verholzte Skelett derselben 13,22, 36,57, 38,94%. Dagegen der Rübensamen 2,3%, Rüben von 5 und 10 Tagen 4,8 und 8,2%, Rüben von 30 Tagen, Blatt + Stengel 9,59%, Wurzel 8,37%, von 60 Tagen in Nervatur und Stengeln 12,02, in Blattsubstanz 11,30, in der Wurzel 9,17%, Rüben von 120 Tagen 10,88, 9,73, 7,01%, Rüben von 170 Tagen 10,20 und 11,17% in grünen, 12,75 und 13,86% in gelben Blättern, wobei mit der Zunahme des Alters die Menge der wasserlöslichen Pentosane stetig fällt.

Ein reichlicher Gehalt an Pentosanen, besonders von Xylanen, im Erdboden wirkt außerordentlich fördernd und begünstigend auf die in Symbiose mit Knöllchenbakterien lebenden Leguminosen und auf die N-bindenden und denitrifizierenden Mikroben ein, was allerdings nicht unbestritten geblieben ist[5]). Die Umbildung löslicher Kohlehydrate zu Pentosanen, Hemicellulosen usw. soll durch das Cl der aus dem Boden entnommenen Chloride stark befördert werden[6]).

Auch im Humusboden treten sie, da sie viel resistenter gegen Verwesung sind als die übrigen Zellwandkohlehydrate, in größeren Mengen auf, bis zu 3,2—4%[7]). So enthält Waldboden[8]) bei 23,42% Humus 0,75% Pentosan, Gartenboden 9,85% Humus und 0,39% Pentosan, Sandboden 2,68% Humus und 0,04% Pentosan.

In Kupferoxydammoniak ist Xylan und Araban löslich[9]); siedendes Glycerin zerstört alle Pentosane.

Aus Versuchen mit Blättern junger Bohnenpflanzen[10]) ergaben sich keine bemerkenswerten Änderungen im Pentosangehalt während der Chlorophylltätigkeit. Größere Schwankungen, allerdings ohne Konstanz, bald Erhöhungen, bald Erniedrigungen, traten bei Nacht ein. Wird als Kohlehydratnahrung ausschließlich Glucose geboten, so nehmen die Pentosane der Blätter, besonders im Licht, stark zu. Wird die Chlorophylltätigkeit für etwas längere Zeit unterbunden, so nehmen die Pentosane ab; das deutet darauf hin, daß weit mehr als die komplexen Kohlehydrate die einfachen Zuckerarten an der Bildung der Pentosane beteiligt sind, und daß diese als Reservematerial dienen können, wenn die Pflanzen die leichter zugänglichen Materialien ausgenutzt haben.

---

1) Chalmot, Chem. Centralbl. **1894**, 282; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2723 [1894].

2) Stoklasa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 291 [1890]. — Strohmer, österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **24**, 685 [1886]; **31**, 979 [1893].

3) Cross u. Smith, Amer. Chem. Journ. **18**, 8 [1896]; Chem. News **74**, 177 [1896].

4) Stoklasa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 87 [1898/99]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 291 [1890].

5) Stoklasa, Chem.-Ztg. **22**, Ref. 313, 316 [1898].

6) Stoklasa, Chem.-Ztg. **26**, Ref. 60 [1902].

7) Chalmot, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, Ref. 422 [1894].

8) Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 545.

9) Schulze u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 55 [1892].

10) C. Ravenna u. O. Cereser, Atti d. R. Acad. dei Lincei, Roma [5] **18**, II, 177 [1909] (Über d. Ursprung u. d. physiol. Funktion d. Pentosane in d. Pflanzen).

Über die Entstehungsweise der Pentosane ist nichts Sicheres bekannt; es ist aber am wahrscheinlichsten, daß sie als Produkte eines rückläufigen Stoffwechselprozesses durch Oxydation von Hexosenderivaten entstehen[1]), etwa nach der Gleichung: $5\,(C_6H_{10}O_5) - H_2O = 6\,C_5H_8O_4$. Die Pentosane der Zuckerrübe werden von Saccharose hergeleitet[2]). Eine Stütze für diese Hypothese sind die Ähnlichkeiten in den Strukturformeln einiger Hexosen und Pentosen[3]).

$$
\begin{array}{lcccccccccc}
 & & H & & H & & OH & & H & & \\
 & & | & & | & & | & & | & & \\
\text{d-Glucose}\ CH_2OH & - & C & - & C & - & C & - & C & - & CHO \\
 & & | & & | & & | & & | & & \\
 & & OH & & OH & & H & & OH & & \\
\end{array}
\qquad
\begin{array}{lcccccccc}
 & & H & & OH & & H & & \\
 & & | & & | & & | & & \\
\text{l-Xylose}\ CH_2OH & - & C & - & C & - & C & - & CHO \\
 & & | & & | & & | & & \\
 & & OH & & H & & OH & & \\
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{lcccccccccc}
 & & H & & OH & & OH & & H & & \\
 & & | & & | & & | & & | & & \\
\text{d-Galaktose}\ CH_2OH & - & C & - & C & - & C & - & C & - & CHO \\
 & & | & & | & & | & & | & & \\
 & & OH & & H & & H & & OH & & \\
\end{array}
\qquad
\begin{array}{lcccccccc}
 & & OH & & OH & & H & & \\
 & & | & & | & & | & & \\
\text{l-Arabinose}\ CH_2OH & - & C & - & C & - & C & - & CHO \\
 & & | & & | & & | & & \\
 & & H & & H & & OH & & \\
\end{array}
$$

Je zwei von diesen, der Struktur nach verwandten Zuckern werden auch häufig als Hydrolysenprodukte von Zellmembranen erhalten, also Glykose-Xylose einerseits, Galaktose-Arabinose andererseits. Die der CH_2OH-Gruppe benachbarte CHOH-Gruppe der Hexosen könnte dann zu COOH oxydiert und als CO_2 abgespalten werden.

Von den Pentosanen wurde anfangs behauptet, sie seien für den tierischen Organismus ohne jeglichen Nährwert, zumal sie von den Verdauungssekreten nicht angegriffen werden[4]). Dagegen schreiben verschiedene Forscher gewissen Fermenten des Darmes die Fähigkeit zu[5]), Pentosane zu hydrolysieren und der Assimilation zuzuführen. Allerdings wird wieder andererseits behauptet, daß nur die Furoide, welche allerdings schwer von den eigentlichen Pentosanen getrennt werden können, verdaulich sind und den Hexosen in dieser Beziehung nicht nachstehen, während die eigentlichen Pentosane den Verdauungstrakt unverändert passieren[6]). Für die meisten Pflanzenfresser und Wiederkäuer sollen von den Pentosanen der Futterstoffe durchschnittlich 60% verdaulich sein, vielleicht erst nach vorhergegangener teilweiser Zersetzung durch Bakterien[7]). Die Verdaulichkeitszahlen sind: für Rinder 63,4%, Hammel und Kaninchen 53,6—63%, Schweine 48%, Pferde 45,5%, Geflügel 23,9%[8]). Dabei wird gewöhnlich eine starke Steigerung der Hippursäureausscheidung beobachtet[9]). Der menschliche Organismus vermag einen sehr großen Teil der Pentosane zu verwerten, vom Gemüsepentosan 86—97%, von dem des Brotes 80—87%[10]).

Am schwersten wird noch das Xylan angegriffen, nämlich nur durch die HCl des Magens, während Ptyalin, Trypsin usw. ohne Wirkung darauf sind. Kaninchen scheiden daher 14—67% im Kot, 1,5—4,5% im Harn aus, der Rest wird teilweise resorbiert und kann mit Hilfe der Kupferverbindung in Muskeln, Leber, Blut nachgewiesen werden[11]).

Im Kot von Ochsen, die mit Sauermais oder trocknem Mais gefüttert worden waren, fand Stone namhafte Mengen furolliefernder Substanzen.

---

[1]) Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **44**, 171 [1896].

[2]) Stoklasa, Justs Jahresber. f. Bot. **2**, 181 [1899].

[3]) Chalmot, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, III, 2722 [1894].

[4]) Loe, Chem.-Ztg. **26**, Ref. 190 [1902].

[5]) Weiser, Chem.-Ztg. **26**, 276 [1902]. — Neubauer u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 41 [1902].

[6]) Cross u. Bevan, Chem. Centralbl. **1900**, II, 125; Amer. Chem. Journ. **22**, 630 [1899].

[7]) Stone u. Jones, Chem. Centralbl. **1893**, 747; Amer. Chem. Journ. **14**, 9 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 563 [1892]. — Weiske, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 489 [1894]. — Sherman, Amer. Chem. Journ. **19**, 242 [1897]. — Lindsey u. Holland, Neue Zeitschr. f. Zuckerind. **37**, 41 [1896]. — Kellner u. Köhler, Landw. Versuchsstationen **53**, 1 [1900]. — Lindsey, Biochem. Centralbl. **2**, 194 [1902].

[8]) Weiser u. Zaitschek, Archiv f. d. ges. Physiol. **93**, 98 [1902]; Landw. Versuchsstationen **58**, 238 [1903].

[9]) Götze u. Pfeiffer, Archiv f. d. ges. Physiol. **47**, 50 [1890]. — Düring, Chem. Centralbl. **1897**, 614.

[10]) König u. Reinhardt, Chem.-Ztg. **26**, Ref. 77 [1902].

[11]) Slowtzoff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 161, 181 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 302. — J. König, A. Spieckermann u. Fr. Seiler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 193 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 1040. — Mc Collum u. W. A. Brannon, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1252 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 192.

Zum qualitativen Nachweis der Pentosane ist auch Kochen derselben mit einer kalt gesättigten Auflösung von Phloroglucin in einem Gemisch gleicher Volumina (HNO_3-freier) HCl (spez. Gew. 1,19) und Wasser zu empfehlen, wobei Rotfärbung eintritt. Lignin liefert diese Farbenreaktion schon in der Kälte und in ungelöstem Zustand[1]).

C. Pflanzenschleime.

Treten meist als Inhaltstoffe eigenartiger sog. Schleimzellen auf; in Wasser bilden sie kolloidale Lösungen und werden oft durch Ammonsulfat ausgesalzen[2]) (Althaea, Linum, Cydonia); sind in Wasser quellungsfähig, von den Pektinen unterscheiden sie sich durch die Unfähigkeit zu gelatinieren, von den Gummiarten einige dadurch, daß sie von Jod blau bis violett gefärbt werden und bei der Oxydation mit HNO_3 u. a. Oxalsäure, keine Schleimsäure liefern. Bei der Hydrolyse liefern sie Pentosen und Hexosen, meist Arabinose und Galaktose[3]).

Die durch Bakterien erzeugten Schleime enthalten stets große Mengen anhydrischer Kohlehydrate oder bestehen ganz aus solchen, welche teils aus Fructose- und Glykosegruppen, teils aus Galaktosegruppen bestehen, welche aus den Nährstoffkohlehydraten oder Glykokoll durch Synthese und Umlagerung entstehen[4]).

Die Schleime höherer Pflanzen scheinen in naher Beziehung einerseits zur Cellulose, andererseits zum Arabin zu stehen. Eine ältere Einteilungsart unterscheidet die Schleime folgendermaßen:

1. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren (Quittenschleim).
2. Unlöslich in Alkalien, mit Säuren Glucose und eine Art Dextrin bildend (Leinsamenschleim).
3. In heißen konz. Alkalien löslich, durch Säuren in Glykose und Pektin (?) übergehend. Diesen sollten sich dann die Pektine anschließen.

Giraud[5]) trifft folgende Einteilung:

1. Traganthartige Schleime, welche Substanzen erhalten, aus denen Pektine entstehenn können.
2. Schleime, welche keine Pektinsubstanzen enthalten und durch schwache Säuren unlöslicher gemacht werden (Quittenschleim).
3. Pektinfreie Schleime wie die vorigen, welche aber durch Säuren nicht gefällt, sondern in Dextrin und Zucker verwandelt werden.

Unter dem Einflusse von Säuren in der Hitze werden schließlich die Schleime aller drei Gruppen in von Dextrose verschiedene Zuckerarten (Galaktose) übergeführt.

Tschirch[6]) unterscheidet nach dem Verhalten zu Jod und Chlorzinkjod: 1. **Celluloseschleime,** welche die bekannten Cellulosereaktionen geben und, mit HNO_3 oxydiert, keine Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure liefern; 2. **echte Schleime,** die sich mit Chlorzinkjod mehr oder weniger gelb bis braun färben und mit HNO_3 oxydiert neben Oxalsäure Schleimsäure liefern. Die echten Schleime sind in Kupferoxydammoniak unlöslich (Ausnahme: Flohsamenschleim von Plantago Psyllium).

Mangin[7]) unterscheidet drei Gruppen, welche den drei fundamentalen Gruppen entsprechen, die in den Aufbau der pflanzlichen Membran eingehen und unterscheidet demgemäß **Cellulose-, Pektose- und Kalloseschleime.**

Die Pektoseschleime entsprechen so ziemlich den echten Schleimen Tschirchs. Die Celluloseschleime gerinnen in einem Gemisch von HCl + Alkohol, zeigen sich dann unlöslich, ja selbst nicht quellbar in einer Lösung von Ammonoxalat, welches die Gewebe dissoziiert. In Wasser quellen sie langsam. Sie besitzen die Eigenschaften der Cellulose und leuchten im Polarisationsmikroskop irisierend zwischen den gekreuzten Nicols auf. Sie färben sich mikrochemisch leicht mit Farbstoffen, welche die Cellulose tingieren, im sauren Bade, so durch

---

[1]) Wheeler u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 300 [1889].
[2]) J. Pohl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 151 [1889].
[3]) Franck, Journ. f. prakt. Chemie **95**, 477 [1865].
[4]) J. König, A. Spieckermann u. Fr. Seiler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 193 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 1040.
[5]) Giraud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **80**, 477 [1875].
[6]) A. Tschirch, Angew. Pflanzenanatomie. Leipzig 1889, S. 193ff.
[7]) Mangin, Bulletin de la Soc. bot. de France **41**, 41 [1894]; zit. nach Straßburger, Bot. Praktikum **1897**, 596.

Orseillin BB, Naphtholschwarz, oder im alkalischen Bade mit Kongorot, Benzopurpurin, am besten nach vorausgegangener Behandlung mit KOH; die Jodverbindungen wirken kaum ein. Hierher gehören nur wenige Schleime.

Die Pektoseschleime, zu welchen die größte Zahl der wahren Schleime gehören, quellen ziemlich rasch in Wasser auf und lösen sich dann fast vollständig; die fadenziehende Lösung filtriert langsam, Bleiacetat, Alaun, $FeSO_4$, $HgCl_2$ führen Gerinnung herbei, Cellulosereagenzien färben nicht, Jodlösungen färben gelb, im polarisierten Licht sind sie optisch inaktiv. Alle basischen Farbstoffe fixieren sich im neutralen Bade auf ihnen, besonders Bismarckbraun, Methylenblau, Methylgrün, Neutralrot usw. Besonders haltbar sind die Färbungen mit Rutheniumrot. Hierher gehören die Schleime der Malvaceen, Tiliaceen, Rosaceen, Abietineen, Cycadeen, die Gallertscheiden bestimmter Algen (Nostoc), der Schleim mancher Ascomyceten.

Kalloseschleime quellen zunächst kaum, lösen sich dann aber plötzlich, ohne die Zwischenstadien durchzumachen, welche Pektinschleime aufweisen. Sie quellen und lösen sich in Phosphorsäure, Chlorcalcium, Zinnchlorid, sie lösen sich ohne Quellung in verdünnten Alkalilaugen, sie quellen, ohne sich zu lösen, in NH_4OH und Alkalicarbonaten; färben sich mit wasserlöslichem Anilinblau im sauren Bade, in Corallin, das in Soda gelöst ist usw. Sie sind optisch inaktiv, gegenüber basischen Farbstoffen unwirksam, gerinnen nicht. Sie finden sich in allen Geweben und Membranen, die für baldige Auflösung bestimmt sind: im Callus der Siebröhren, in der Sporangiumwand der Mucorineen, in der Zellwand der Pollenmutterzellen.

Außer diesen einfachen Schleimen existieren aus einfachen Schleimen zusammengesetzte, namentlich Gemische aus Cellulose- und Pektoseschleimen. (Schleim der Quittensamen, Samen von Sinapis nigra und alba, der Teilfrüchte von Salvia, der Leinsamen, Plantagoschleim, Schleim von Chondrus crispus, Chorda filum usw.)

Bei verschiedenen Schleimen ist auch bei Anwendung desselben Gerinnungsmittels der Grad der Gerinnung verschieden. So härtet neutrales Bleiacetat sehr gut den Schleim des gewöhnlichen, nicht aber des großblumigen Leins.

Schließlich gibt es noch unbestimmte Schleime, die keine besondere Affinität zu bestimmten Farbstoffen besitzen (Schleim des Johannisbrotbaumes). Im Schleim von Dioscorea japonica und Batatas (Yamswurzel) soll Mucin im wesentlichen mit dem tierischen Mucin übereinstimmend gefunden werden; es löst sich schwer in 2 proz. KOH, in starken Mineralsäuren, konz. Essigsäure, wird von Magensaft nicht angegriffen, wohl aber von alkalischer Trypsinlösung. Konz. H_2SO_4 der Lösung in Essigsäure hinzugefügt, färbt violett. Es gibt Xanthoprotein- und Biuretreaktion, mit Millonschem Reagens einen roten Niederschlag.

Als echte Schleime kann man auch jene bezeichnen, welche bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure liefern (Linum, Psyllium, Trigonella, Carragheen, Althaea), die anderen zählen dann zu den unechten Schleimen (Cydonia, Sinapis, Salep, Laminaria)[1]). Die Schleime gehören zu den Hemicellulosen und sind mit Gummi, Pektin, Lichenin, Amyloid, Reservecellulose und Cellulose durch zahlreiche Übergänge verbunden. Viele gehören zu den Galaktomannanen.

Darstellung: Das fein gepulverte Material wird mit Wasser extrahiert, die Lösungen koliert und filtriert, dann eingedampft. Bestimmte Salze erzeugen in diesen Lösungen bald faserige, bald flockige, bald rein gallertige Niederschläge, eben aus den Saccharokolloiden bestehend. Durch Filtration oder Dekantation getrennt, lassen sie sich in Wasser lösen, welches ganz den Charakter der ursprünglichen Lösung annimmt. Dieses Verfahren wird wiederholt und schließlich die Schleimlösung durch Dialyse von den Salzen befreit. Danach werden folgende Gruppen unterschieden[2]):

1. Durch Sättigen mit Neutralsalzen überhaupt nicht fällbar: Gummi arabicum, arabinsaures Natron.
2. Durch Sättigen mit Ammonsulfat fällbar: Traganthschleim, Althaea-, Leinsamen-, Cydoniaschleim.
3. Durch Sättigen mit Ammonsulfat, Ammonphosphat und Kaliacetat fällbar: Carragheenschleim.
4. Durch Sättigen mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat, Ammonphosphat fällbar: lösliche Stärke, Lichenstärke, Dextrin, Salepschleim, Pektin.

---

[1]) Nach A. Tschirch in J. Moeller u. H. Thoms, Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie. **1**, 189. [1908].

[2]) J. Pohl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 151 [1889].

Dort, wo der Schleim der Samenschale als Schleimepidermis aufliegt (Cydonia, Linum), wird der Samen zur Gewinnung des Schleimes einfach mit Wasser geschüttelt, wo er aber im Endosperm (Foenum graecum) oder im Knollengewebe (Salep) sich findet, muß Same oder Knollen zunächst gepulvert werden. Bei den Algen ist die Intercellularsubstanz auch der äußeren Partien verschleimt, sie geben daher auch ohne Zerkleinerung Schleim.

Physiologische Eigenschaften: Schleim kann in der Pflanze entweder als sekundäre Membranverdickungsschicht oder als Intercellularsubstanz oder im Zellinhalt vorkommen, und man unterscheidet demnach Membranschleime und Inhaltschleime. Schleimmembranen, welche die Regel bilden, finden sich in den verschiedensten Organen der Pflanze, in der Wurzel (Althaea), Rinde (Cinnamonum), Stengel (Malvaceen, Traganth), Blättern (Buccu), Blüten (Malvaceen, Tilia), im Endosperm (Trigonella), in der Samenschale (Kakao). Bei Algen handelt es sich um verschleimte Intercellularsubstanz (Laminaria, Carragheen), bei den Succulenten (Aloe, Euphorbien) um Zellinhaltsschleime, ebenso bei einigen Zwiebeln (Scilla); bei Orchis (Salep) finden sich Schleimzellen, welche den Charakter von Idioblasten tragen; diese zeigen aber Schleimmembranen; daher liegt die Vermutung nahe, daß der Schleim hier einer Membranbildung entstammt, die sich frühzeitig aufgelöst hat; wenigstens findet sich sonst Zellinhaltsschleim nur in ganzen Geweben (Grundgewebe, Markparenchym), nicht in einzelnen, idioblastisch ausgebildeten Schleimzellen. Wenn Schleimzellen auftreten, so finden sie sich entweder einzeln im Gewebe zerstreut, wie bei Althaea und Cinnamonum, oder zu ganzen Gruppen vereinigt, wie bei Tiliaceen und Sterculiaceen. Zuweilen vereinigen sich ganze Gruppen zu Schleimschichten (Samenschale bei Kakao) oder Schleimhöhlen (Tilia) durch Zugrundegehen der trennenden Mittellamelle.

Bei den Schleimendospermen, den Wurzeln mehrjähriger Pflanzen, spielt der Schleim die Rolle eines Reservestoffes, die biologische Rolle bei einigen Samen (Linum, Cruciferen) besteht in der Sicherung des Keimens durch Festhalten im Boden, schließlich fungieren die Schleimepidermen der Blätter (Cassia, Buccu), namentlich in niederschlagsarmen Klimaten, als Wasserreservoir.

Sehr bemerkenswert ist der Umstand, auf welchen zuerst Tschirch hingewiesen hat, daß die Schleimsubstanzen an den Orten der Sekretbildung vorkommen. Die „resinogene Schicht" (Tschirch) führt Schleimsubstanzen, und auch die Ölzellen enthalten in jungen Stadien Schleim, welcher in beiden Fällen zu den Schleimmembranen gehört. Die Sekretbildung ist vielleicht immer, jedenfalls sehr oft, die Funktion einer Schleimmembran. Die Schleimmembranen sind meist quellbar, manche lösen sich unter starkem Aufquellen ganz oder teilweise in Wasser, andere quellen erst in Kali; sie zeigen direkt oder beim Quellen mehr oder weniger deutliche Schichtung; die sekundäre Membranverdickung, welche aus Schleimsubstanz besteht, nimmt bisweilen fast das ganze Lumen der Zelle ein; der Schleim wird stets als solcher angelegt, eine Umwandlung von Cellulose in Schleim ist bisher noch nicht beobachtet, obzwar einige Schleime (Cydonia) mit Jod-Schwefelsäure nach Art der Cellulose reagieren, während andere schon durch Jod allein blau gefärbt werden (Kotyledonen bei Tamarinde); die weitaus größte Mehrzahl zeigt mit den Cellulosereagenzien bloß Gelbfärbung.

Als Spaltungsprodukte des Schleimes, z. B. der Orchideenknollen, entstehen ebenso wie aus der Substanz der Zellwandverdickungen zahlreicher Endosperme (Palmen, Strychnos, Leguminosen) bei der Hydrolyse Mannose und Galaktose. Die Mannogalaktane dieser Pflanzen dienen als Reservestoffe und werden durch die Enzyme dieser Pflanzen, welche als **Seminase** (auch Mannane und Galaktane spaltend) zusammengefaßt werden (Reiß, Hérissey), aber auch durch einige in Schimmelpilzen (Asperg. niger und Asperg. fuscus) und im Gerstenmalz vorhandene Enzyme[1]) verarbeitet. Mannan[2]) aus den Wurzeln von Conophallus Konjaku und Pflanzenschleim aus *Hydrangea paniculata* der Mannan, Araban und Galaktan enthält, wird durch den *Bac. mesentericus vulgatus*, aufgelöst und hydrolysiert. Ein im Meerwasser gefundener *Bac. gelaticus*[3]) bildet ein Enzym, die Gelase, welches den Hauptbestandteil des Agar-Agar, die Gelose (ein Galaktosederivat), auflöst und hydrolysiert.

---

[1]) Hérissey, Révue génér. de bot. **15**, Nr. 176/179 [1903].

[2]) Sawamura, Bulletin of the Coll. of Agric. Tokio **5**, 259 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1328.

[3]) Gran, Studien über Meeresbakterien II. Bergens Museums Aarbog **1902**, Nr. 2.

Der Schleim tritt in mehreren Modifikationen und wohl in allen Organen auf, im Zellinhalt oder in besonderen Schleimbehältern oder als sekundäre Wandverdickung, oder endlich infolge nachträglichen Verschleimens der Zellwand oder ganzer Zellgewebe. Bei Schizophyten treffen wir Schleim in Form von Gallerthüllen um die Zelle oder Zellkolonie, hier dürfte es die Außenwand der Membran sein, welche die Gallerte liefert[1]) (Nostocaceen, Gloeocapsa, Scytonema, Bakterien); auch Algen sind (Desmidiaceen) oft in eine Gallerthülle eingebettet[2]). Bei Pilzen und Flechten wird die Außenwand der Hyphen sehr oft nachträglich in Schleim verwandelt; auch die Sporangienwand der Mucoraceen verschleimt kurz vor der Reife. Bei den Tremellineen sind die Hyphen des ganzen Fruchtkörpers gallertig gequollen, bei Hymenomyceten verschleimt oft ein Teil des Fruchtkörpers, besonders das Velum, sehr auffallend bei dem Elfenbeinpilz (Limacium eburneum); bei Gasteromyceten zeigen die Hyphen der Gleba und der Peridie diese Umwandlung (Phallus impudicus). Auch bei den Moosen verschleimt die Zellwand der Halskanalzellen zur Reifezeit des Archegoniums, aber auch als sekundäre Verdickungsschichte der Zellwand tritt bei Marchantieen Schleim auf[3]). Einige Fälle, wo Schleim auftritt, sind bei Pteridophyten[4]), sehr zahlreiche bei Phanerogamen[5]) bekannt.

Die Entstehung der von echtem Schleim gebildeten sekundären Membranverdickungsschichten ist noch nicht in allen Fällen genau festgestellt, meistens scheinen sie bereits als gallertige Schleimschichten angelegt zu werden, also nicht einer Metamorphose aus Cellulosemembranen zu entstammen, selbst wo es sich um sog. Celluloseschleime handelt, wie bei Salvia und Cydonia. Was die biologische Bedeutung anlangt, so dienen die Schleime der Orchisknollen und Althaeawurzeln wohl als Reservestoffe, ebenso wie der Membranschleim in den Schleimendospermen der Papilionaceensamen. Die Schleimepidermen der Samen bei Linum, Cydonia, Sinapis[6]) dienen u. a. als Wasserspeicher, ebenso wie die der Blätter von Viscum, Loranthus, der Buccublätter u. a. Pflanzen trockener Klimate[7]). Allerdings können die Membranschleime nicht als Reservestoffe im engeren Sinn aufgefaßt werden. Während Reservestoffe erst dann gebildet werden, wenn die Pflanze mit dem Aufbau der diesjährigen vegetativen Organe zum großen Teil zu Ende ist, oder doch hinreichend Blätter besitzt, erfolgt die Anlage der sekundären Schleimmembranen zu einer Zeit, in welcher die Pflanze noch keine Blätter besitzt, also zu einer Zeit, wo die Pflanze zu ihrem Aufbau viel Baumaterial nötig hat. In der Wurzel von Althaea wird die Stärke beim Austreiben im Frühjahr verbraucht, der Schleim aber löst sich in den alten Geweben nicht intensiver als zu anderen Jahreszeiten, gleichzeitig wird im neuen Gewebe wieder Schleim angelegt. Die Membranschleime entstehen durch Ausscheiden einer Schleimlösung seitens des Plasmas zwischen der primären Zellmembran und dem Plasma, die Membranschleime werden im Innern vegetativer Organe später wieder verflüssigt und verbraucht. Der Schleim der Zellen von Althaea und der anderen Malvaceen, der von Tiliaceen, Sterculiaceen, Rhamnaceen und Kakteen ist eine sekundäre Verdickungsschichte der primären Zellwand, also Membranschleim; er gibt keine Cellulosereaktion, ist also echter Schleim (Walliczek).

Schließlich möge hier noch die Übersichtstabelle der Schleime nach Tschirch[8]) reproduziert werden:

---

[1]) H. Walliczek, Jahrb. f. wissensch. Botanik **25**, 209 [1893].

[2]) Klebs, Arbeiten d. botan. Inst. in Tübingen **2**, 333 [1886]; Biol. Centralbl. **1885**, 353. — Hauptfleisch, Zellmembran und Hüllgallerte der Desmidiaceen. Diss. Greifswald 1888. — Guignard, Annales de Sc. nat. **15**, 8 [1892].

[3]) Prescher, Sitzungsber. d. Wiener Akad., I. Abt. **86**, 132 [1882].

[4]) Wigand, Pringsh. Jahrb. **3**, 115 [1863]. — Frank, Pringsh. Jahrb. **5**, 161 [1865]. — Harting u. De Vries, Monographie der Marattiaceen. — Hegelmaier, Botan. Ztg. **1872**, 844. — Radlkofer, Monographie der Gattung Serjania. München 1875.

[5]) Hanstein, Botan. Ztg. **1868**, 697, 721. — Behrens, Flora **62**, 440 [1879]. — Kraus, Pringsh. Jahrb. **4**, 305 [1864]. — v. Höhnel, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **85**, 565 [1881]. — Hartwich, Archiv d. Pharmazie **227**, 577 [1889]. — Correns, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **10**, 143 [1892]. — Grütter, Botan. Ztg. **51**, 12 [1893]. — Nadelmann, Pringsh. Jahrb. **21**, 609 [1890]. — Marktanner-Turneretscher, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **89** [1885]; zit. nach A. Tschirch, Angew. Pflanzenanatomie. Wien 1889, S. 206.

[6]) Tschirch, Angew. Pflanzenanatomie. Wien 1889, S. 206, 459.

[7]) Klebs, Unters. d. botan. Inst. in Tübingen **1**, 581 [1885]. — Flückiger, Schweiz. Wochenschrift f. Pharmazie **11** [1873].

[8]) Tschirch, Angew. Pflanzenanatomie. Wien 1889, S. 204.

	In Form sekundärer Membranverdickungsschichten	Außenwand der Membran	Als verschleimte Intercellularsubstanz (primäre Membran)	Als Zellinhalt von distinkten Schleimzellen	Als Inhalt ganzer Gewebe	Als Inhalt chizogener Exkretbehälter	In lysigenen Räumen
Cellulose-schleime	Schleimepidermen: Cydoniasamen, Salviafrucht, Sinapis nigra und alba	—	Laminariastipites	Schleimzellen der Orchis-Knollen?	—	—	—
Echter Schleim und Gummi	1. Schleimepidermen: Samen von Linum, Plantago. 2. Subepidermale Zellen Buccublätter. 3. Schleim-Endosperme Leguminosen: Trigonella, Foenum graec., Ceratonia Siliqua, Gymnocladus canadens., Cassia Fistula, Schizolobium, Gleditschia, Tetragonolobus, Indigofera, Medicago usw. 4. Einzelne Schleimzellen (oder Gruppen) in anderen Geweben: Rad. althaeae, Cort. cinammoni, Cort. frangulae, Flor. tiliae, Malvaceenblüten, Sem. Cacao (?) Loranthus, Viscum.	Algenfäden (Spirogyra). Außenschichten der Hyphen vieler fädigen Mycelien. Die subkutikulare Membranpartie: Bei den Kolleteren (Leimzotten) und einigen blasigen Hautdrüsen. Diese und die trennenden Wände bei den Zwischenwanddrüsen	Carragheen u. a. Algen; nachträglich verschleimt bisweilen die Intercellularsubstanz bei den Schleimendospermen und bei Tilia u. d. Malvaceenblüten	Gummizellen in der Infloreszenzachse der Hagenia abessynica (Kusso)	Rhizom von Symphytum und Agropyrum repens. Succulente: Aloe. Zwiebeln: Allium, Scilla. Algen. Hierher gehört auch das sog. „Schutzgummi"	Cycadeen, Marattiaceen, einige Sterculiaceen und Araliaceen. In schizolysigenen Höhlen: Rindenschicht der Laminarienstipites.	1. In der Rinde: Gummiakazien. 2. In Rinde u. Holzkörper: Amygdalaceen; Herminiera Elaphroxylon 3. In Mark u. Markstrahlen: Traganth. 4. Unbekannt: Kuteragummi (Sterculia urens)
Amyloid	Samen von Tropaeolum, Hymenaea, Courbaril, Tamarindus, Paeonia, Balsamina, Primulaceen	—	—	—	—	—	—

Die resinogene Schicht der Sekretbehälter ist der Sitz der Sekretbildung; die Sezernierungszellen bilden nur die resinogenen Substanzen, die dann erst in der resinogenen Schicht in das Sekret umgebildet werden. Die resinogene Schicht der schizogenen Sekretbehälter enthält oder besteht vornehmlich aus Schleimsubstanz und ist eine Auskleidung des Intercellularraumes. Bei Carragheen und Laminaria haben wir den Sitz der Schleimbildung nur in der Intercellularsubstanz zu suchen. Der Carragheenschleim entstammt ausschließlich der in Schleim umgewandelten oder von vornherein als Schleimmembran angelegten Intercellularsubstanz, im Gegensatz zum Schleim der Dikotylen, die ebenso ausschließlich sekundären Membranverdickungsschichten entstammen[1]), die in den Schleimzellen der inneren Gewebe (Tiliaceen, Malvaceen) oder den Schleimepidermen, z. B. der Samen (Linum, Cydonia), oder den Schleimendospermen (Trigonella) als sekundäre Auflagerungsschichten der primären Membran entstehen.

Daß die verschleimende Intercellularsubstanz auch zu chemischen Leistungen befähigt ist, zeigt die Gummibildung bei den Akazien, wo vornehmlich in der verquellenden Intercellularsubstanz der Siebbündel die Gummibildung aus zugeführten andersartigen Kohlehydraten erfolgt, also offenbar Zucker in Hemicellulosen der Gummigruppe übergeführt wird.

Die resinogene Schicht, die wir nach ihrer Lage als Membranschicht betrachten müssen und die stets aus Hemicellulosen der Gummi- und Schleimgruppe besteht, erzeugt die Sekrete ohne Mitwirkung des Plasma (Tschirch).

[1]) Tschirch u. Walliczek, Archiv d. Pharmazie **231**, 313 [1893].

Die Entstehung der Membranschleime weist gewisse übereinstimmende Merkmale mit der Entstehung des Gummi in den kambialen Gummiräumen der Amygdaleen auf (Mikosch). „Das Plasma, das in gewissen Geweben der Amygdaleen normalerweise die gewöhnlichen Membransubstanzen erzeugt und ausgeschieden hätte, hat bei dem durch die Verwundung hervorgerufenen krankhaften Zustand seine chemische Tätigkeit geändert und das vorhandene und durch weitere Zufuhr stets ergänzte plastische Material zur Gummibildung verwendet. Das gebildete Gummi wird in Lösung ausgeschieden, wandelt sich unter dem Einflusse des Plasmas in eine unlösliche Modifikation um und bildet zwischen äußerer Plasmahaut und primärer Membran den sekundären Zellwandschichten entsprechende Verdickungen.“ Der Vorgang, welcher bei der Membranschleimbildung ein normaler ist, ist bei der Gummibildung allerdings ein pathologischer. Auch was die anderen morphologischen Veränderungen in der Zelle betrifft, lassen sich nach mehreren Richtungen hin übereinstimmende Momente zwischen Gummibildung und Entstehung der Membranschleime feststellen. Wie erwähnt, besteht eine Differenz der Anschauungen über die Sekretbildung darin, daß dieselbe nach Tschirch in einer bestimmten Membranschichte, der „resinogenen Schicht“, stattfindet, die vom Plasma durch eine Cellulosewand getrennt ist, während Mikosch dieselbe direkt vom Plasma ausgehend findet, bedingt durch die Tätigkeit des lebenden Plasmas, die Entstehung von Gummi in einer bereits vorhandenen Membranschichte aber nicht beobachten konnte. Auch von anderer Seite wird die Entstehung von Pflanzenschleim in direkte Beziehung zum Protoplasma gebracht[1]).

Mit Fehlingscher Lösung geben einige Schleime, z. B. roher, konz. Leinsamenschleim und Salep, gallertartige Niederschläge, reduzieren aber nicht. Sie verhindern die Fällung von Metalloxyden durch Alkali, mit Wismutnitrat und mit Salpeter liefern Pflanzenschleime, nicht aber Gummi, Niederschläge[2]).

Bezüglich der Anordnung wird auch hier mangels genauerer chemischer Charakterisierung die Provenienz als Einteilungsprinzip verwendet werden.

Die Bakterienschleime.[3])

Es ist festgestellt worden, daß die Art der in den Schleimen enthaltenen Zuckergruppen durch die Art der Kohlenstoffquelle im Nährboden mit bestimmt wird[4]). Der durch Bact. lactis aerogenes und durch Bac. viscosus bruxellensis gebildete Schleim liefert bei der Hydrolyse außer Glucose nur dann auch Galaktose, wenn der Nährboden diese letztere Zuckerart oder Glykokoll, Asparagin, Pepton geboten hatte. Glucose- und Fructosegruppen finden sich in dem Schleim von Leuconostoc mesenterioides, von Bac. viscosus sacchari, von Bac. mesentericus vulgatus, aus dessen Schleim zuerst nur Glucose[5]), später aber Fructose und Glucose gewonnen wurden[6]), und von Streptococcus hornensis, welcher aus einer mit Saccharose versetzten, beim Stehen schleimig gewordenen Milch abgeschieden worden war[7]).

Galaktose- neben Dextrose- und Lävulosegruppen wiesen die Schleimbildungen von Bact. lactis aerogenes, welches einen Gehalt an Galaktan hatte erkennen lassen[8]), ebenso die von Bac. viscosus bruxellensis und Dematium pullulans[9]). In den meisten Fällen darf der Schleimstoff als eine Lösung der stark verquollenen Bakterienmembran angesehen werden; bei einigen Arten aber scheint die schleimige Beschaffenheit von der Bildung eines schleimigen, eiweißartigen Körpers abhängig zu sein. So soll das die Schleimbildung in manchen Fällen bewirkende Galaktan diese Erscheinung erst in Verbindung mit einem mucinartigen Körper bewirken. Ebenso hat der von Streptococcus hollandicus erzeugte Schleimstoff Eiweißcharakter[10]), und der mittels HCl-haltigen Alkohols gefällte Schleim enthält 10—12% N und gibt die Reaktionen eines Mucinkörpers[11]).

---

[1]) W. Gardiner u. Tokutaro Ito, Chem. Centralbl. **1888**, 450.
[2]) Barfoed, zit. nach Tollens, Handb. d. Kohlehydrate. S. 224.
[3]) Lafar, Handb. d. Mykol. Jena 1905.
[4]) Seiler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **9**, 513 [1905].
[5]) Vignal, Le Bacille mesentericus vulgatus. Thèse, Paris 1889.
[6]) Tillmans, Über das Fadenziehend und Schleimigwerden von Brot und Milch. Diss. Münster 1902.
[7]) Boekhout, Centralbl. f. Bakt. [2] **6**, 161 [1900].
[8]) O. Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2477 [1900].
[9]) R. Greig-Smith, Centralbl. f. Bakt. [2] **15**, 793 [1906].
[10]) O. Henzold, Jahresber. d. Versuchsstation f. Molkereiwesen, Kiel 1890/91.
[11]) J. W. C. Goethart, Landbouwkundig Tijdschr. 5. Aufl., 261 [1897].

Der Schleim von Streptococcus mesenterioides (dem Scheibler den Namen Dextran gab) besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ und ist stark rechtsdrehend: $[\alpha]_j = +223°$. Mit Jod oder Jod + H_2SO_4 gibt er keine Reaktion[1]), ist in starker KOH und NaOH löslich, ebenso wie in Barytwasser, verquillt stark in Chlorzinkjod und färbt sich mit Rosolsäure so wie Kallose und Gummiarten. Auch der Schleim von Bac. viscosus sacchari und Bac. viscosus vini besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, ist in der umgebenden Flüssigkeit gelöst[2]), ist aber, einmal durch Alkohol ausgefällt, nur quellbar, nicht wieder löslich; er reagiert nicht mit Jod und geht, in Laugen gelöst, mit dem Kalium oder Natrium Verbindungen ein, die mittels Alkohol in feinen Schuppen niedergeschlagen werden. Bac. viscosus[3]) erzeugt einen aus löslichem Kohlehydrat und unlöslicher N-haltiger Substanz gemischten Schleim. Schardinger[4]) wies in seinem Bakterienschleim Galaktan nach. Zuweilen reagieren solche verschleimende Spaltpilzmembranen auf Jodzusatz mit Bläuung, z. B. Bact. Pasteurianum[5]) und eine Varietät von Bact. rancens[6]). Doch färbt sich die eigentliche Membran dabei dunkelblau, der Schleim viel heller[7]). Ein dem Leuconostoc ähnlicher Bacillus entwickelt in Zuckerlösung einen sich mit Jod purpurrot färbenden Schleim[8]), welcher hydrolysiert einen reduzierenden Zucker mit $[\alpha]_D = +130°$ liefert.

Die Schleimsubstanz stellt ein polymeres Anhydrid des Zuckers vor, kann also nicht wohl durch dessen Zersetzung[9]) entstanden sein. Ein mucinartiger Körper ist im Schleim (der auch Schwefel enthält) von Bac. pyocyaneus, Bac. fluorescens, Bact. gliscrogenum gefunden worden[10]). Bac. levaniformans macht Zuckerrohrsaft schleimig[11]); der Schleim bildet sich bei Anwesenheit von Saccharose, aber nicht von Dextrose, Lävulose, Maltose, Lactose, Stärke; er ist linksdrehend, liefert bei der Hydrolyse Lävulose und wurde **Lävan** benannt. Die Schleime der in Gummiflußbildungen aufgefundenen Bakterien bestehen aus Pentoseanhydriden.

Die Natur des bei der sog. schleimigen Gärung entstehenden Schleimes ist bei den verschiedenen hierher gehörigen Vorgängen keine gleichbleibende; in einigen Fällen ist er als Cellulose bezeichnet worden[12]), in anderen als eine dextrin- oder pflanzenschleimähnliche Gallerte; es ist auch nicht sicher, ob er als wirkliches Produkt der Gärung gebildet wird oder als Absonderung des Gärungserregers zum Schutze gegen ungünstige Lebensbedingungen und hervorgegangen durch chemische Metamorphose der Zellhaut[13]); je nachdem unterscheidet man zwischen der echten und unechten schleimigen Gärung.

Die Gallerten, welche durch die Spaltpilze Ascococcus Billrothii, Bac. polymyxa, Bac. tumescens, Bact. pediculatum, Bac. pneumoniae crouposae, Bac. viscosus, Leuconostoc dissilieus, die Diphtheriebacillen und Streptokokken, die Bakterien des fadenziehenden Brotes erzeugt werden, sind noch sämtlich durchaus unzulänglich bekannt[14]).

Zu den Erregern der wahren schleimigen Gärung, bei der Dextran angeblich direkt aus dem Rohrzucker gebildet werden soll, zählen einige Autoren auch den Micrococcus gelatigenosus.

Der Schleim von Clostridium gelatinosum liefert bei der Hydrolyse Fructose. Ebenso der Schleim des verbreiteten Erdbacteriums Semiclostridium commune; er ähnelt dem Lippmannschen Lävulan.

Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren entstehen bisweilen in Äther lösliche Säuren, so Malonsäure im Schleim von Leuconostoc mesenterioides und Streptococcus hornensis, Bernsteinsäure im Schleim von Bacterium K., Lävulinsäure wird in keinem Fall gebildet.

---

1) Liesenberg u. Zopf, Zopfs Beitr. z. Physiol u. Morphol. niederer Organismen. 1892. Heft 1, S. 1.

2) Kramer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **98**, 358 [1889]; Monatshefte f. Chemie **10**, 467 [1889].

3) H. van Laer, Extr. des mém. couron. de l'Acad. Roy. de Belg. **43**, 36 [1889].

4) F. Schardinger, Centralbl. f. Bakt. [2] **8**, 144 [1902].

5) Chr. Hansen, Compt. rend. de Carlsberg **3**, 182 [1894].

6) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. [2] **4**, 209 [1898].

7) A. Meyer, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **19**, 428 [1901].

8) Ward u. Green, Proc. Roy. Soc. **1899**, 65.

9) Happ, Bakteriologische und chemische Untersuchungen über die Gärung. Basel 1893.

10) Lafar, Handb. d. Mykol. **1**, 238.

11) R. G. Smith, Proc. of the Linnean Soc. of New South Wales **1901**, 589.

12) Durin, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **26**, 752 [1876].

13) Orth, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **17**, 30 [1902].

14) Zopf, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **14**, 665 [1864]. — Kramer, Monatshefte f. Chemie **10**, 473 [1889]. — Koch u. Hosaeus, Chem. Centralbl. **1894**, II, 703. — Pitoy, Chem.-Ztg. **26**, 502 [1902]. — König u. Spiekermann, Chem.-Ztg. **26**, Ref. 327 [1902].

Die Schleime enthalten stets große Mengen anhydrischer Kohlehydrate oder bestehen ganz aus solchen. Diese Anhydride bestehen teils aus Fructose- und Glykosegruppen, teils aus Galaktosegruppen, die aus den Kohlehydraten oder Aminosäuren des Nährsubstrates durch Synthese oder Umlagerung entstehen. F. Seiler[1]) stellt folgende Gruppen von Bakterienschleimen auf:

A. Schleime aus Anhydriden der Hexosen:

1. Schleime mit Glykose- und Fructosegruppen:
   Leuconostoc mesenterioides,
   Streptococcus hornensis,
   Bacterium K.,
   Bac. viscosus Adametz,
   Bac. mesentericus vulgatus,
   Kartoffelbacillus aus fadenziehendem Brot.
2. Schleime mit Glykose-, Galaktose- und Fructosegruppen:
   Bact. aerogenes,
   Bac. bruxellensis,
   Dematium pullulans.

B. Schleime aus Anhydriden der Pentosen:

Bact. parabinum,
Bact. acaciae,
Bact. metarabinum,
Bact. persicae.

C. Schleime aus Stickstoffverbindungen:

Streptococcus hollandicus (lange Wei).

Pasteur[2]) faßte die Schleimbildung als schleimige Gärung auf, wobei Gummi und gleichzeitig Mannit entstehen soll, nach der Gleichung:

$$25\,C_{12}H_{22}O_{11} + 25\,H_2O = \underset{\text{Gummi}}{12\,C_{12}H_{20}O_{10}} + \underset{\text{Mannit}}{24\,C_6H_{14}O_6} + 12\,CO_2 + 12\,H_2O,$$

während Monoyer[3]) zwei voneinander unabhängige Vorgänge bei der Verwandlung des Zuckers annimmt, nämlich:

$$13\,C_{12}H_{22}O_{11} + 25\,H_2O = \underset{\text{Mannit}}{24\,C_6H_{14}O_6} + 12\,CO_2$$

$$12\,C_{12}H_{22}O_{11} = \underset{\text{Gummi}}{12\,C_{12}H_{20}O_{10}} + 10\,H_2O.$$

Kramer[4]) hat zuerst darauf hingewiesen, daß der Schleim aus den äußeren Schichten der Zellmembran der Bakterien bestehe. Der aus der Schleimlösung von Bac. viscosus sacchari durch Alkohol gefällte Niederschlag hatte $[\alpha]_D = +195°$, reduzierte Fehlingsche Lösung nach Inversion mit H_2SO_4 und ergab durch Oxydation mit HNO_3 Oxalsäure (keine Schleimsäure). Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, ebenso wie beim Schleim von Micrococcus gummosus. Die Bakterienschleime sollen den Schleimen höherer Pflanzen, besonders dem Quittenschleim, nahestehen[5]). Der von Micrococcus gelatinosus[6]) erzeugte Schleim ist ein Dextran, ebenso wie die durch den Froschlaichpilz erzeugte Gallertmasse der Zuckersäfte (Scheibler), weil er dieselbe Kaliumacetyl- und Benzoylverbindung liefert. In der Gallerte von Bact. gelatinosum betae[7]) wurde ein dem Dextran ähnliches Kohlehydrat gefunden, das jedoch in Kalkmilch unlöslich war. Der Schleim von Streptococcus hornensis[8]) ist ebenfalls Dextran, die Zerlegung des Zuckers soll nach der Gleichung verlaufen: $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$. Der von Bac. bruxellensis[9]) erzeugte Schleim ließ sich durch wenig Alkohol in ein lösliches

[1]) Seiler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **9**, 513 [1905].
[2]) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **82**, 176 [1876].
[3]) Monoyer, Thèse de Strassbourg 1862.
[4]) Kramer, Monatshefte f. Chemie **10**, 473 [1889].
[5]) Schmidt-Mühlheim, Landw. Versuchsstationen **28**, 91 [1883].
[6]) Bräutigam, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 863 [1892]; Chem. Centralbl. **1892**, II, 648.
[7]) Glaser, Centralbl. f. Bakt. [2] **1**, 879 [1895]; **14**, 87 [1905].
[8]) Boekhout, Centralbl. f. Bakt. [2] **6**, 161 [1900].
[9]) Van Laer, Annales de l'Inst. Pasteur **14**, 82 [1900].

Dextrin und ein unlösliches Gummi zerlegen. Nach van Laer soll die Hüllsubstanz der Bakterien stickstoffhaltig, die stark quellbare Zwischensubstanz dagegen ein Kohlehydrat sein. Der Schleim vom Streptokokkus der langen Wei[1]) scheint umgewandeltes Eiweiß zu sein; der Schleim von Dematium pullulans[2]) wird weder von konz. HNO_3 oder HCl noch von Chlorzinkjod, Jod, Alkohol, Äther, Chloroform, Kalilauge usw. verändert, nur konz. H_2SO_4 greift die Gallerte an.

Schleimige Gärung wird auch durch Leuconostoc mesenterioides in Maltoselösungen bewirkt, wobei jedoch keine Dextranhülle gebildet wird[3]); Micrococcus gummosus macht Maltoselösungen trübe und fadenziehend, ohne aber Gärung einzuleiten[4]); diese erfolgt dagegen durch Bac. viscosus und gelatinosus. Auch in der Milch finden sich zahlreiche Bakterien[5]), welche teils mit, teils ohne Gärung reichlich Schleim produzieren; so wird einzig ein zäher, schleimiger Gummi durch einen in der Milch vorkommenden Mikrokokkus aus dem Milchzucker erzeugt[6]), ein anderer hier vorkommender Gärungserreger produziert daneben noch Milchsäure und eine kleine Menge Alkohol[7]).

Die Untersuchung des von den schleimgebenden Milchsäurebakterien Bac. casei α und δ herstammenden Schleimes[8]), welcher wiederholt in mit HCl angesäuertem Wasser gelöst und nach dem Filtrieren durch Alkohol gefällt worden war, ergab ein weißes, filziges, nicht hygroskopisches, geschmack- und geruchloses Pulver, das asbestähnlich aussah. Bei 100° getrocknet zeigte es die Zusammensetzung: 45,21—45,99% C, 6,68—7,34% H, 6,81—9,80% N, 37,57 bis 40,21% O. Diese Zahlen stimmen mit den für Chitin und für Bakterienmembran gefundenen gut überein. Der Schleim ist also eine chitinähnliche, im Zustand hochgradiger Quellung befindliche Substanz, so daß die Schleimbildung nicht als Gärung, sondern als Verquellung der Zellmembran aufzufassen ist. Die Bildung von Oxalsäure und Schleimsäure bei der Oxydation mit HNO_3 spricht für das Vorliegen galaktoseähnlicher Gruppen im Schleim.

Agar-Agar.

In Japan, China, Ceylon, Java, Indien werden seit langer Zeit gewisse Florideen, insbesondere Arten von Gracilaria, Eucheuma, Gelidium und Gloeopeltis zur Bereitung von Nahrungsmitteln, Klebstoffen, Arzneimitteln benützt. Sie lassen sich nämlich sehr leicht in eine Gallerte umwandeln, eine Eigenschaft, welche durch die von Payen entdeckte Gelose bedingt wird. Sowohl der Rohstoff als die mehr oder minder in Gallerte übergeführte Substanz wird als Agar-Agar bezeichnet. Bei uns dient er hauptsächlich als Ersatz für Gelatine, Hausenblase, Knochengelatine und zur Herstellung von festen Nährböden; er wird in der Bakteriologie zu Züchtungen bei Bruttemperatur und für jene Bakterien, welche die Gelatine verflüssigen, verwendet. Gegenüber der tierischen Gallerte ist die längere Haltbarkeit hervorzuheben. Agar quillt in kaltem Wasser bloß auf und löst sich erst beim Sieden; eine Gallerte, welche durch Zusatz von 0,5% Agar mit Wasser bereitet wird, kommt an Festigkeit einer mit 3—4% französischer Knochengelatine bereiteten Gallerte gleich. Agar-Agar von Ceylon (Ceylonmoos) enthält 36,71% Gelose[9]), der von Japan (vegetabil. Fischleim) 60% Gelose, man hat letztere Droge auch direkt als Gelose bezeichnet. Als Ersatz für Agar dient das sog. Japanische Moos, Gloeopeltis coliformis, aus dem sich nur ein dicker Schleim, keine konsistente Gallerte gewinnen läßt.

Lufttrockner Agar enthält 21% Wasser, 0,48% Asche. In mäßiger Menge einer Geloselösung zugesetzt, erzeugt Agar einen Niederschlag mit höherem Aschengehalt, als der zur

---

[1]) Weigmann, Milch-Ztg. **18**, 982 [1889].

[2]) Skerst, Wochenschr. f. Brauerei **25**, 354 [1808].

[3]) Liesenberg u. Zopf, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 361 [1892].

[4]) Hopp, Chem. Centralbl. **1894**, 161.

[5]) Kramer, Monatshefte f. Chemie **10**, 467 [1889]. — Vandam, Bulletin de l'Assoc. Belge des chimistes **9**, 257; nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten **2**, 1485. — Gruber, Chem.-Ztg. **26**, Ref. 348 [1902]; Ref. 144 [1902]. — Hohl, Chem.-Ztg. **27**, 170 [1903]. — Adametz, Landw. Versuchsstationen **37**, 185 [1890]; Chem. Centralbl. **1890**, 431. — Peterson, Chem. Centralbl. **1900**, 307. — Weigmann, Chem. Centralbl. **1890**, 431. — Tillmanns, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1337.

[6]) Schmidt-Mühlheim, Landw. Versuchsstationen **28**, 91 [1883].

[7]) Leichmann, Landw. Versuchsstationen **43**, 375 [1894].

[8]) Burri u. Allemann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **18**, 449 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II.

[9]) Greenish, Archiv d. Pharmazie [3] **20**, 240 [1882].

Lösung verwendete Agar besitzt; das Filtrat enthält noch eine geloseartige Masse. Mit konz. H_2SO_4 oder HCl löst sich Agar vollständig zu einer braunen Flüssigkeit, in Eisessig löst er sich nicht, wohl aber in wässeriger Essigsäure. Wird Agar mit 10proz. Essigsäure durchweicht, mit Wasser gewaschen und dann gelöst, so ist die Viscosität der Lösung wesentlich verringert.

Durch Einwirkung von Alkalien verlieren seine Lösungen die Eigenschaft zu erstarren, sie werden klebriger. Mit Borax versetzte Agarlösungen werden langsamer fest als reine und sind noch klebriger als die alkalischen.

Jodtinktur oder Jodjodkalilösung färben eine heiße Geloselösung gelb, beim Erkalten unter 27—29° wird sie purpurrot, bei Hinzufügen von H_2O_2 blau. Agar nimmt bei 15° 1,65% Jod, ebenso kleine Mengen Brom auf, Gelatine 6,21%. $AgNO_3$ erzeugt keinen Niederschlag in Geloselösungen, doch schwärzen sich dieselben schon bei 50° damit. Ammoniakalische Silberlösung wird erst beim Kochen reduziert, einige Zeit vorher gekochte Agarlösungen reduzieren schneller als frische. Fehlingsche Lösung wird erst nach Vorbehandlung mit H_2SO_4 reduziert. Beim Kochen mit H_2SO_4 tritt keine Furolreaktion ein. Zum Unterschied von Gelatine bildet Natriummetaphosphat mit kochender Agarlösung einen Niederschlag, ebenso Tannin Niederschläge, die sich beim Erwärmen wieder lösen, Chromsäure gibt keinen Niederschlag; $K_2Cr_2O_7$, Alaun, Formaldehyd machen Agar nicht unlöslich[1]).

In Agar fand Greenish[2]) 7 Kohlehydrate, nämlich in Wasser löslichen Schleim, gallertbildende Substanz, Stärke, pararabinartige Substanz, Metarabin, Holzgummi, Cellulose, die alle bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren Zucker liefern. Am wichtigsten ist die **Gelose**[3]), welche für identisch mit **Pararabin** erklärt wurde[4]), die sich aber von diesem dadurch unterscheidet, daß sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Galaktose verwandelt wird. Sie dürfte wohl in die Gruppe der Pektinkörper gehören, wenigstens stimmt sie in der chemischen Zusammensetzung mit dem Fruchtfleischpektin überein[5]). Der Gelose kommt nach Greenish die Formel $C_{24}H_{38}O_{19}(= 4\,C_6H_{10}O_5 - H_2O)$ zu. Bei ihrer Hydrolyse wurde noch ein Zwischenprodukt zwischen Schleim und Galaktose mit $[\alpha]_D = +31,9°$ isoliert; es liegt im Gallertstoff des Chinamooses (Sphaerococcus lichenoides) ein δ-Galaktan vor; die dicken Zellwände von Sphaerococcus färben sich mit Rutheniumrot. Jodreaktion ist rotviolett. Auch der von Gracilaria lichenoides stammende Agar liefert mit HNO_3 Schleimsäure, daneben Oxalsäure[6]). König und Bettels[7]) fanden in Agar 33% Galaktan, bei der Hydrolyse bildet sich vorwiegend Lävulinsäure und d-Galaktose; möglicherweise liegt noch ein der Galaktose entsprechendes Dextrin vor. Die bei der Hydrolyse von Agar entstehende flockige Ausscheidung ist Cellulose (3,4—3,7%). Unter dem Einfluß der Darmsäfte von Mollusken und Crustaceen bleibt er unverändert[8]).

Der Carrageen-(Carragheen-)Schleim.

Die Stammpflanze dieses den Bewohnern der nordatlantischen Küsten, insbesondere in Irland (daher auch irländisches Moos) als Genuß- und Heilmittel lange bekannten Schleims, der heute meist zum Klären flüssiger Genußmittel, als Farbengrund für Marmorpapiere, im Zeugdruck und Appretur statt Gummi verwendet wird, sind die Florideen, Chondrus (Sphaerococcus) crispus, Gigartina mammillosa u. a. Der Schleim enthält zwei Harze[9]), etwas Fett und Mineralbestandteile (ca. 16%); auch Brom und Jod[10]) wurden gefunden, doch gehört Carrageen jedenfalls nicht zu den jodspeichernden Pflanzen, ferner etwa 1% N[11]), löst sich in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit auf, in welcher keine in Wasser lösliche Gummiart nachweisbar ist; in Kupferoxydammoniak ist er unlöslich, wird durch Jod + H_2SO_4 nicht

[1]) W. F. Cooper, B. A. Cantal, W. H. Nuttal, Pharmaz. Journ. [4] **26**, 688 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 182.

[2]) Greenish, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **20**, 501 [1881].

[3]) Payen, Jahresber. d. Chemie **1859**, 562.

[4]) Reichardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 810 [1875].

[5]) Bauer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 375 [1884].

[6]) Marpmann, Beibl. z. Botan. Centralbl. **1878**, 518.

[7]) König u. Bettels, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **10**, 457 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1606.

[8]) Bierry u. Giaja, Chem. Centralbl. **1909**, 1102.

[9]) Büchners Repertorium **49**, 134.

[10]) Standford, Pharmaz. Journ. **14**, 1012 [1884].

[11]) Flückiger u. Obermaier, Schweiz. Wochenschr. f. Pharmazie **13**, 85ff. [1868].

gebläut, geht durch HNO_3 in Schleimsäure über (etwa 22%). Aus Carragheen wurde Lävulinsäure neben Ameisensäure, Galaktose und Fucusol (ein Gemenge von Furol und Methylfurol) dargestellt[1]). Der Schleim kann aus der Abkochung der Alge in Wasser mit Alkohol und HCl rein gefällt werden. Jod färbt schwach rot. Die Galaktane machen bis zu 28% des Rohmaterials aus. Wird von Bleizucker nicht gefällt. Eine konz. wässerige Lösung von Carragheenschleim wird gefällt durch Eintragen von $(NH_4)_2SO_4$ oder Kaliumacetat[2]). Die Intercellularsubstanz von Sphaerococcus crispus wird durch Glycerin bei 300° zerstört, Rutheniumrot färbt alle Membranteile rot. Der Schleim besteht größtenteils aus den Kohlehydraten der Zellmembran. Neben der Galaktose, welche den Galaktanen entstammt, liefert die Hydrolyse auch Glucose und Fructose[3]). Auch geringe Mengen von Pentosanen (vielleicht Xylan) sind unter den Zellwandkohlehydraten neben Methylpentosanen vorhanden, nach Sebor[4]) ein d-Galakto-Xylan. Tollens und Müther[5]) erhielten Galaktose neben Mannit, Fucose und etwas Arabinose bei der Hydrolyse des Seetanges und neben Glykose und Fructose bei der des Carragheens. Die breite Intercellularsubstanz (Kollode) liefert in erster Linie den Schleim, sie löst sich schon in kaltem Wasser leicht. Proteinsubstanzen sind im Betrage von 6,3—9,4% vorhanden. Mit schwacher HNO_3 liefert der Schleim Weinsäure, Oxalsäure und Zuckersäure, mit starker 14—23% Schleimsäure. Er gleicht dem Pararabin. Die mit HCl erhaltene Menge Furol entspricht 2,5% Pentosen. Sebor hält den Schleim für eine sehr komplizierte, aus Galaktan, Glucosan und Fructosan bestehende, hochmolekulare Kohlehydratkombination. Der reine Schleim entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$, seine Menge variiert zwischen 55,5—80%. Zucker fehlt im Carragheen, es enthält etwas Fett, aber keine Stärke, dagegen einen mit Jod rotbraun sich färbenden, mit Amylodextrin verwandten oder identischen Zellinhaltskörper. In der Medizin wird es als Nährmittel bei Phthisikern, bei Katarrhen und zur Herstellung haltbarer Lebertranemulsionen, dann zum Cataplasma artificiale von Lelièvre verwendet; in Irland auch als geringwertiges Nährmittel zum Mästen von Kühen und Kälbern. Nach Saiki kann isländisches Moos (Cetraria islandica), irländisches Moos (Chondrus crispus), japanisches Kombu (Laminaria japonica), japanisches Wakamo (Undaria pinnatifida), Nori (Porphyra var.), Agar-Agar (Gelidien) durch verzuckernde tierische Enzyme nicht völlig in Zucker umgewandelt werden, ebensowenig durch Bakterien oder Enzyme höherer Pflanzen. Daher ist die Verdaulichkeit ungenügend, dieselben sind also als Nahrungsmittel weder für menschliche noch tierische Ernährung zu empfehlen[6]).

Andere Algenschleime.

Der **Laminariaschleim** gibt bei der Hydrolyse Dextrose[7]); in der „Cuticula" von Ectocarpus soll „Pektin" enthalten sein[8]). Schmiedeberg[9]) hat von Laminaria zwei den Kohlehydraten nahestehende Körper gewonnen, das **Laminarin** $C_{60}H_{102}O_{51}$ und die kolloidale, sehr stark quellbare **Laminarsäure** $C_{12}H_{18}O_{11}$; mit letzterer identisch dürfte auch das aus Laminaria dargestellte **Algin**[10]) (Algensäure) sein, ebenso wie die **„Tangsäure"**[11]). Vielleicht stehen diese Substanzen den Pektinstoffen der Phanerogamen nahe. Aus Laminaria digitata gewannen Tollens und Müther[5]) Fucose, Mannit, Glykose.

Der Laminariaschleim ist ausschließlich aus der Membran hervorgegangen, er entsteht nur aus der primären und sekundären Membran, die Hauptmenge aus der Intercellularsubstanz. Der Schleim wird durch Chlorzinkjod oder Jod-H_2SO_4 mehr oder weniger gelb oder bleibt ungefärbt, er besteht aus Gelose; jener aus der sekundären Membran verrät einen

[1]) Hädicke, Untersuchungen über die aus Carrageenmoos entstehenden Zuckerarten. Diss. Göttingen 1887. — Bente, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 417 [1875]; **9**, 1158 [1876].

[2]) Pohl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 159 [1890].

[3]) Sebor, Österr. Chem.-Ztg. **3**, 441 [1900].

[4]) Sabor, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **25**, 94 [1900/01].

[5]) Tollens u. Müther, Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerind. **54**, 59 [1904]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 298 [1904].

[6]) T. Saiki, Journ. of biol. Chemistry **2**, 251 [1906].

[7]) Bauer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 618 [1889].

[8]) Sauvageau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 896 [1896]; zit. nach Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 519.

[9]) Schmiedeberg, Tagebl. d. Naturforscherversammlung **1885**, 231; zit. nach Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 519.

[10]) C. Stanford, Chem. News **47**, 254 [1883]; Journ. Chem. Soc. **47**, 218 [1886].

[11]) A. Kreftling, Justs Jahresber. **2**, 76 [1897].

celluloseartigen Charakter, indem er mit jenen Reagenzien schwach blau wird. Konz. Kupferacetatlösung ist ein ausgezeichnetes Härtungsmittel, er kann dann mit Wasser erwärmt werden, ohne zu quellen, es ist eine Kupferverbindung entstanden. Der Membran sind außer großen Mengen Kalkpektat noch andere Salze eingelagert, Zucker entsteht erst bei der Hydrolyse[1]).

Die Fucusmembranen enthalten das **Fucosan,** welches bei der Hydrolyse die Methylpentose Fucose liefert[2]), außerdem Mannit und viel Araban, mit HNO_3 entsteht Schleimsäure, daher auch Galaktan[3]) vorhanden. Auch die Alge Porphyria laciniata, das in Japan gebräuchliche Volksnährmittel **„Nori"**, liefert bei der Hydrolyse Fucose, Glucose, d-Mannose, i-Galaktose, Pentosen[4]). Das Galaktan ist nicht näher erforscht, vielleicht d-Galaktan. Aus Nostoc commune gewann Strohecker[5]) ein in kochendem Wasser lösliches Kohlehydrat, das **„Nostochin"**.

Die Gallertscheide von Chroococcus färbt sich nicht mit Jod, quillt in Chlorzinkjod und in H_2SO_4 stark auf, dagegen nicht die von Oscillaria, Sirosiphon ocellata u. a.[6]). Das Gelacin[7]) der Algengallertscheiden ist nicht quellbar in Laugen oder Essigsäure, löst sich aber in heißem Wasser, Chlorzinkjod, HCl, siedendem Eisessig. Die Gallerte besteht aus einer indifferenten schwach lichtbrechenden Grundsubstanz und einem in Form von Stäbchen eingelagerten dichteren Bestandteil, welcher Farbstoffe speichert. Chlorzinkjod oder Jod + H_2SO_4 färben die Gallerte nicht, Chlorzinkjod und kochendes Wasser lösen den farbstoffspeichernden Gallertbestandteil auf, nicht aber die Grundsubstanz; ersterer verbindet sich auch mit Gerbsäure und Sublimat. Die Gallerte bei Gloeocapsa und Nostoc soll aus Pektinstoffen bestehen, die Scheide von Stigonema und Lyngbya usw. aus einem besonderen Kohlehydrat, der Schizophykose, neben welcher bei Stylonema- und Tolypothrixarten noch Cellulose enthalten sei[8]).

Auch die Mooszellmembranen enthalten einen in verdünnten Alkalien leicht löslichen Stoff, der nach dem Neutralisieren gallertartig ausfällt. Er wurde Metarabinsäure[9]) genannt, könnte aber möglicherweise Xylan oder ein Pektinstoff sein. Die Gallertmassen im Fruchtkörper des Pilzes Septoria ulmi geben direkte Bläuung mit Jod.

Die Schleime gewisser Seepflanzen dienen, mit Stärkelösung gemischt, als Ersatz für natürlichen Gummi. Es gibt ein festes, in Wasser erweichendes Produkt[10]).

Flechtengallerte.

Die isländische Flechte (Cetraria islandica Ach. = Lichen islandicus L., Lobaria islandica Hoffm.), häufiger „isländisches Moos" genannt, ist das zur Darstellung von **Lichenin**[11]) verwendete Rohmaterial, das auch als Arzneimittel und in hochnordischen Gegenden als Nahrungsmittel Verwendung findet. In kaltes Wasser getaucht, quillt sie nach einiger Zeit auf, noch stärker in kochendem Wasser. Ebenso die Renntierflechte Cladonia rangiferina. Als Nahrungsmittel werden ferner die Mannaflechte, Lecanora esculenta mit 23% Gallerte, ferner in China und Japan die gallerthaltige Gyrophora esculenta **Miyoshi,** und als Purgiermittel im subarktischen Nordamerika die als „Tripe de Roche" bekannten Umbilicaria-Arten verwendet.

Das **Lichenin** wird aus Cetraria islandica[11]) beim Kochen mit Wasser als kleisterartige Gallerte gewonnen, welche beim Extrahieren mit konz. HCl und schnellem Fällen mit Alkohol eine farblose oder schwach gelbliche Masse liefert, welche spröde, in kochendem Wasser löslich, in kaltem quellend ist. Die wässerige Lösung gelatiniert beim Erkalten. Man läßt das „Moos" 12 Stunden lang mit 1—2 proz. K_2CO_3-Lösung stehen, gießt ab, wäscht

---

[1]) Tunmann, Pharmaz. Centralhalle **48**, 241 [1907].
[2]) Tollens u. Günther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, [1890].
[3]) Müther u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 298 [1904].
[4]) Tollens u. Oshima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1422 [1901].
[5]) Strohecker, Österr. botan. Zeitschr. **28**, 155 [1878].
[6]) Klebs, Unters. d. botan. Inst. in Tübingen **2**, 391 [1886].
[7]) Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 517.
[8]) A. Lemaire, Journ. de Botan. **15**, Nr. 8, 302 [1901]; zit. nach Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 517.
[9]) Draggendorff, Analyse von Pflanzen. **1882**, 88. — Treffner, Justs Jahresber. **1**, 157 [1881].
[10]) Tropenpflanzer. **1905**, 281.
[11]) Berzelius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **90**, 277 [1854]. — Guérin-Varry, Annales de Chim. et de Phys. [2] **56**, 225 [1833]. — Mulder, Mayens Jahresber. **1838**, 9. — Berg, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1873**, 849. — Errera, Diss. Brüssel 1882; zit. nach Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 514.

durch Dekantation und kocht dann 2 Stunden mit der 20fachen Menge Wasser, koliert die heiße Lösung und reinigt das ausgeschiedene Lichenin durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfrieren der heiß filtrierten Lösung.

Berzelius nannte diesen Stoff Lichenin (Flechtenstärke). Es sind darin aber mehrere Kohlehydrate $(C_6H_{10}O_5)_x$ vorhanden, eigentliches Lichenin, eben jene beim Abkühlen gelatinierende Substanz, welche stark reduzierend wirkt, optisch inaktiv ist und von Jod nicht gefärbt wird. In dem Extrakt bleibt das **Isolichenin** gelöst, das sich mit Jod bläut, in kaltem Wasser löslich ist und optisch rechtsdrehend. Es ist löslich in Zinkchlorid, nicht aber in Kupferoxydammoniak, während sich das Lichenin in beiden löst. Das Isolichenin macht 11%, das Lichenin bis 70% der Trockensubstanz von Cetraria islandica aus. Das Lichenin löst sich in konz. HCl als glashelle Gallerte, welche durch Alkohol, Bleiessig, Tannin, nicht aber durch Bleizucker und die Hydrate der Erdalkalien wieder gefällt wird. Bei der Hydrolyse entstehen zunächst inaktive Dextrine, dann Dextrose[1]), so daß Lichenin als Dextroseanhydrid anzusehen wäre, allerdings wird daneben noch Paragalaktan und als Hydrolysenprodukt Galaktose[2]) angegeben. Jedenfalls kann aus Cetraria ein gärfähiger Zucker in größerer Menge gewonnen werden, da die Flechte in nordischen Ländern zur Branntweinbereitung Verwendung findet.

Behandlung mit Salpetersäure gibt Zuckersäure und Oxalsäure, keine Schleimsäure, Bleiessig eine Verbindung von annähernd der Zusammensetzung $2\,PbO \cdot C_{12}H_{20}O_{10}$. Ebenso liefern KOH und NaOH Verbindungen, Eisessig ein gallertartiges Triacetat $C_6H_7O_2(O{\cdot}CH_3CO)_3$[3]). Das Isolichenin liefert diese Verbindungen nicht.

Durch Eindampfen des Filtrates vom Licheninniederschlag nach dem Extrahieren mit Wasser erhält man Isolichenin ebenfalls von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Lichenin und Isolichenin ineinander überzuführen, gelingt nicht.

Die Mannaflechte enthält 10,75% Lichenin. Die Flechten der Cladoniagruppe dagegen sind frei davon. Ramalina fraxinea enthält vermutlich Lichenin.

Wenn man aus den Cetrariaflechten die Lichenine durch Auskochen entfernt, bleiben wasserunlösliche Kohlehydrate zurück, welche bei der Hydrolyse viel d-Glucose, daneben weniger d-Mannose und d-Galaktose liefern.

Die Cladoniaflechten dagegen enthalten überhaupt keine wasserlöslichen Kohlehydrate, und ihre Wandsubstanz kann nur schwierig zu überwiegend d-Mannose und d-Galaktose neben weniger Glucose gespalten werden. Stets sind einige Prozente Pentosane und Methylpentosane gefunden worden[4]). Galakto-Arabane sind im Schleime verschiedener Flechten enthalten[5]). Hierher gehört auch das **Everniin**, der Schleim aus der Flechte Evernia prunastri[6]). Er kann aus der Pflanze in der Weise gewonnen werden, daß man die Flechte mit verdünnter NaOH behandelt und das Filtrat mit Alkohol fällt. Das Everniin ist getrocknet ein amorphes, geschmackloses, gelbliches oder grauweißes Pulver, das sich in warmem Wasser leicht löst, in kaltem aber nur quillt; auch in verdünnten Alkalien und Säuren ist es leicht löslich. $[\alpha]_D$ = ca. $+138°$. Ammoniakalische Bleizuckerlösung fällt einen Niederschlag aus der Lösung. Durch Hydrolyse entsteht Dextrose, mit HNO_3 Schleimsäure, mit HCl destilliert gibt es Pentosanreaktion. Jod liefert keine Färbung. Ist vielleicht identisch mit Lichenin, was J. Müller[7]) bestreitet. Es kann nur durch wiederholte Umfällung von einem Teil der Aschenstoffe befreit werden. Nach deren Abzug ist seine Formel $C_7H_{15}O_6$, während Stüde einem aschehaltigen Produkt die Zusammensetzung $C_6H_{15}O_7$ zuschrieb. Oxydation mit HNO_3 liefert d-Zuckersäure.

Die Zellmembran von Cladonia rangiferina, der Renntierflechte, welche bei der Ernährung der arktischen Säugetiere eine Hauptrolle spielt und in Skandinavien, Rußland der Alkohol-

---

1) Klason u. Stenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2541 [1886]. — Bauer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 46 [1888]. — Hönig u. Schubert, Monatshefte f. Chemie **8**, 452 [1887]. — G. Nilson, Chem. Centralbl. **1893**, II, 942. — Errera, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 253 [1885].

2) F. Escombe, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 288 [1897].

3) Husemann-Hilger, Die Pflanzenstoffe. 2. Aufl. S. 129.

4) Ulander u. Tollens, zit. nach H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. 1908. S. 68.

5) Escombe, Chem.-Ztg. **20**, Ref. 299 [1896].

6) Stüde, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 241 [1864]. — A. Ulander u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 401 [1906].

7) J. Müller, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 265 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II.

fabrikation dient, enthält wenig Pentosan, Chitin, Galaktan, Dextrosecellulose, kein Lichenin; Cetraria islandica Pentosan, Dextran, Galaktan, kein Chitin. Evernia prunastri Hemicellulosen, wenig Chitin, keine Pentosane.

Schleim der Flohsamen[1] (Plantago Psyllium).

Der Schleimkörper befindet sich in der sekundären Membran der Epidermiszellen von Plantago Psyllium. Nach Kirchner und Tollens[2] Zusammensetzung $C_{18}H_{28}O_{14}$, zusammengesetzt aus Cellulose und Gummi, welch letzterer sich in einen gärfähigen Zucker verwandelt, der ebenso wie der Gummi rechtsdrehend ist: $C_6H_{10}O_5 + 2\,C_6H_{10}O_5 = C_{18}H_{28}O_{14} + H_2O$.

Nach Schmidt[3] und R. Bauer[4] enthält der Schleim Xylan. Asche: 0,67%, Cellulose: 2,64%. In Wasser zu einer klaren gallertartigen, neutralen Flüssigkeit löslich, Fehlings Lösung nicht reduzierend, mit NaCl-Lösung aussalzbar, Abwesenheit von Stärke und Stickstoff. Pentosane: 89,9%, Galaktane 5,7%. Der Schleimkörper ist als hochmolekulare Verbindung von Pentose- und Hexoseanhydrid anzusehen, die Zusammensetzung $(C_5H_8O_4)_9 + C_6H_{10}O_5$ ist am wahrscheinlichsten.

Mit Oxalsäure kann keine vollständige Hydrolyse erzielt werden, nach 10 Stunden ist ein Zwischenprodukt zwischen Schleim und Zucker entstanden, das die Eigenschaften des Schleimes verloren hat und in Pentosen und Hexosen spaltbar ist; auch durch 1stündige Hydrolyse mit 0,5 proz. H_2SO_4 gewinnbar, durch Alkohol-Äther als weißes Pulver zu fällen. Besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure (Giraud[5] rechnet die Pflanzenschleime zu den Pektinsäuren), läßt sich mit HNO_3 zu Schleimsäure in geringer Menge oxydieren, in Alkalien mit gelber Farbe löslich, Mercuronitrat fällt als Gallerte, das Verhältnis von Galaktan und Pentosan hat sich dem Schleimkörper gegenüber verschoben (12,5% Galaktan, 79% Pentosane). Der Zwischenkörper liefert Salze und Ester von konstanter Zusammensetzung: Kalisalz $C_{26}H_{42}O_{22}K_2$, Ba-Salz: $C_{26}H_{42}O_{22}Ba$. $C_{26}H_{42}O_{22} \cdot Cu$. Acetylderivat: $C_{26}H_{31}O_{22}(CH_3CO)_{13}$. Die Zusammensetzung des Zwischenkörpers kann durch $(C_{26}H_{44}O_{22})_x$ ausgedrückt werden. Bei der Oxydation mit H_2O_2 liefert der Schleim Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Schleimsäure und Trioxyglutarsäure. Mit HCl erhitzt liefert der Schleim reichlich Furol und mit HNO_3 geringe Mengen Schleimsäure. Bei der Hydrolyse mit verdünnter H_2SO_4 entsteht Xylose und Arabinose in großer Menge, Dextrose und Galaktose in geringerer Quantität.

Der Schleim des Leinsamens.[6]

Zur Reindarstellung wird der Rohschleim mit einer Mischung von 25 ccm konz. reiner HCl und 75 ccm Wasser versetzt und unter häufigem kräftigen Schütteln gleichmäßig mit dem Schleim gemischt. Nach 1—2stündigem Stehen an einem kühlen Ort wird der Schleim dann aus Alkohol-Äther, der ebenfalls mit 0,5 Volumproz. HCl versetzt ist, gefällt. Dabei wird der angesäuerte Schleim in dünnem Strahl unter fortwährendem Umrühren in die Fällungsflüssigkeit einfließen gelassen, aus welcher sich der Schleim in weißen Flocken ausscheidet. Diese werden scharf ausgepreßt, in kaltem Wasser gelöst und wieder gefällt.

Der reine Schleim ist weiß, von faseriger Struktur, läßt sich leicht trocknen und pulverisieren, ist in kaltem Wasser löslich, durch Alkohol ausfällbar, reagiert schwach sauer. Mit KOH entsteht eine in Alkohol unlösliche Verbindung; $CuSO_4$, Fehlingsche Lösung, basisches und neutrales Bleiacetat, Mercuroverbindungen geben beim Erwärmen einen Niederschlag. Aschensubstanzen 0,61%, Cellulose 0,51%, Stärke keine vorhanden. Die Lösung dreht nach rechts. Mit HNO_3 entsteht Schleimsäure, beim Erwärmen mit HCl Furol. Die Elementaranalyse führt zur Formel $2\,(C_6H_{10}O_5) \cdot 2\,(C_5H_8O_4)$. Die Pentosane und Hexosane halten sich das Gleichgewicht. Es sind ca. 21% Galaktane vorhanden. Bei der Hydrolyse mit 1 proz.

[1] J. Fiehe, Der Schleimkörper des Samens von Plantago Psyllium. Diss. München 1904. Der Verf. definiert Pflanzenschleime als die in Wasser löslichen, durch Alkohol fällbaren Kohlehydrate der Pflanzen, welche in ihren Lösungen eine dickliche, fadenziehende oder gallertartige Konsistenz besitzen.

[2] Kirchner u. Tollens, Chem.-Ztg. **1875**, 334.

[3] Schmidt, Chem. Centralbl. **1888**, 1478.

[4] R. Bauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 140 [1888].

[5] Giraud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **80**, 477 [1875].

[6] Kirchner u. Tollens, Journ. f. Landw. **22**, 502 [1874]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 205 [1874]. — Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3197 [1903]. — Rothenfusser, Über Leinsamenschleim. Diss. München 1903.

H_2SO_4 entsteht Dextrose, Galaktose, Arabinose, Xylose. Ferner entsteht dabei ein Nebenprodukt von saurem Charakter, dessen Ba-Verbindung im Verein mit der Elementaranalyse beweisen, daß noch Pentosane und Hexosane darin vorhanden sind. Mit Jod + H_2SO_4 zeigt der Schleim keine Blaufärbung, Kupferoxydammoniak bildet eine feste Gallerte, seine Menge ist 5,1—5,9%.

Der Salepschleim.[1])

Aus den getrockneten, sehr schleimreichen Knollen von zahlreichen Orchideen. Ist völlig gereinigt eine weiße, hornartig eintrocknende Gallerte, in Wasser löslich, neutral, durch Alkohol fällbar. Er ist ein Mannan, das quantitativ bei der Hydrolyse in Mannose übergeht. Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_x$, ein Tetrasaccharid der Mannose. Mit HCl entstehen Spuren von Furol. Bei der unvollkommenen Hydrolyse mit 0,5 proz. H_2SO_4, bis eine Mischung von Alkohol-Äther keine flockige, sondern amorphe, mehr körnige Fällung gibt, entsteht ein Zwischenprodukt als blendend weißes, in Wasser mit neutraler Reaktion lösliches Pulver, das mit Metallen keine schwer löslichen Verbindungen liefert. Mit HNO_3 entsteht ein Trinitrat eines Hexosepolysaccharids $[C_6H_7O_2(O \cdot NO_2)_3]_x$. Dieses ist leicht löslich in Eisessig, Essigsäure, Aceton, schwer in Äther, Alkohol, Chloroform, wohl aber in einer Mischung von Alkohol-Äther zu einer kollodiumähnlichen Flüssigkeit löslich. Mit Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht das Oktoacetat einer Mannobiose $C_{12}H_{14}O_3(O \cdot COCH_3)_8$. Salepschleim selbst liefert unter analogen Bedingungen einen Ester, welcher als das Tetradekaacetat eines Mannosetetrasaccharids zu betrachten ist, $C_{24}H_{28}O_3(O \cdot COCH_3)_{14}$. Hydrolyse ergibt als Endprodukt nur d-Mannose, dazwischen auch Mannobiose. Durch Oxydation mit Hydroperoxyd entsteht Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlensäure, d-Mannose, d-Mannozuckersäure, d-Trioxyglutarsäure, letzteres vermutlich in der Weise, daß die Aldehydgruppe der Mannose als Ameisensäure abgespalten und der Rest des Moleküls weiter oxydiert wird. Aschensubstanzen 0,5%, Cellulose 1%, keine Stärke. Fehlings Lösung wird nicht reduziert, gibt aber eine Kupferverbindung des Schleimes in weißen Flocken. Mit Jod + H_2SO_4 färbt sich der Schleim gelb, ist also ein echter, kein Celluloseschleim[2]). In Eosin wird der Schleim ganz junger Zellen gelbrot, älterer Zellen rosa. Nach Behandeln mit Alkohol entfärbt sich alles, nur der Schleim bleibt gefärbt. (Der Kakteenschleim färbt sich mit Eosin nicht.) Kongorot in alkalischer Lösung färbt orangerot, Anilingemisch nach Hanstein nach Abspülung mit Alkohol schön rot, Rosolsäure in Sodalösung orangerot. Vom Hunde-Organismus wird er vollständig resorbiert und ist in den Faeces nicht nachweisbar[3]).

Andere Pflanzenschleime.

Der Schleim des **Feigenkaktus** (Opuntia vulg.)[4]) ist zum großen Teil aus Araban und Galaktan zusammengesetzt, kann nicht koagulieren und ist nicht fällbar wie die Pektine. Er nähert sich den Gummiarten, welche wenig löslich sind und zähflüssige Lösungen liefern. $[\alpha]_D = +35°$. Die Viscosität ist größer als beim Traganth.

Der **Althaeaschleim** enthält Galaktose liefernde Gruppen[5]).

Der **Mistelschleim** (Viscum album) färbt sich mit Chlorzinkjod violett, mit Jod + H_2SO_4 blau (Celluloseschleim), mit Rutheniumrot schwach rosenrot, mit Kongorot lebhaft rot, in Wasser kaum, wohl aber in Kupferoxydammoniak löslich, ebenso in starker KOH und H_2SO_4; durch Alkohol fällbar. Ähnlich verhält sich der Schleim von *Loranthus*, welcher aber ein Pektoseschleim ist[6]), während beim Viscumschleim die äußere Schichte von Celluloseschleim, die innere von Pektoseschleim gebildet wird. Der Schleim von *Hydrangea paniculata* enthält Mannan, Araban und Galaktan.

---

[1]) Gans u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2150 [1888]. — Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3197 [1903]. — Thamm, Über Salepschleim. Diss. München 1903. — C. Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 365 [1889].

[2]) Hartwich, Archiv d. Pharmazie **228**, 571 [1890].

[3]) Voit, Zeitschr. f. Biol. **10**, 59 [1874].

[4]) V. Harley, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **16**, 193 [1902].

[5]) Guérin - Varry, Annales de Chim. et de Phys. [2] **49**, 264 [1831]. — Hilger u. Rothenfusser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1841 [1902].

[6]) G. Tomann, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **115**, I [1906].

Aus **Quittenschleim**[1]) resultiert bei der Hydrolyse Xylose und Arabinose, ferner d-Glucose[2]), ebenso wie aus Schleim von *Colocasia antiquorum*[3]). Zusammensetzung des Quittenschleims $C_{18}H_{28}O_{14}$ (bei 100°) oder $C_6H_{10}O_5$ (?); grauweiß, faserig, wird in Wasser gallertartig, bildet aber erst auf Zusatz von KOH einen Schleim. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 soll Cellulose und Gummi, und aus letzterem bei weiterem Kochen reduzierender Zucker (Xylose u. a.) entstehen: $C_{18}H_{28}O_{14} + H_2O = C_6H_{10}O_5$ (Cellulose) $+ 2\,C_6H_{10}O_5$ (Gummi)[4]). Oxydation mit HNO_3 soll keine Schleimsäure liefern. Der Schleim von *Capsicum*-Samen quillt in Wasser, ohne sich zu lösen und gibt mit Jod eine vorübergehende, rasch in Blau übergehende Grünfärbung. Hydrolyse liefert 55,86% Pentosen[5]). Leicht hydrolysierbare Galakto-Arabane scheinen vorhanden zu sein im Schleim von *Sterculia platanifolia*, *Oenothera Jacquini* und *Kadzura japonica*[6]).

Der Schleimsaft bei **Liliaceen, Amaryllideen, Commelinaceen**[7]): Wenn man das Blatt oder den Stengel einer Liliacee quer durchschneidet, tritt nur bei Ornithogalum barbatum Jaqu., Agapanthus umbellatus L'Hérite, Hemerocallis fulva L. und Allium-Arten, dagegen bei den meisten Amaryllideen und Commelineen aus bestimmten Schleimgefäßen Schleimsaft in größerer Menge auf. Färbt sich mit Jod gelb bis braun, ist quellbar, enthält zahlreiche Raphiden, reagiert mehr oder weniger deutlich sauer; enthält an Aschenstoffen Mg, Cl, Nitrate, keine Phosphorsäure, außer in organischer Bindung, ferner Eiweiß, Stärke, Glykose, wenig Gerbstoffe. Ferner in großer Quantität ein in Sphäriten krystallisierender, in Wasser löslicher, Alkohol, Äther, Benzol unlöslicher Körper, der auch aus HCl und HNO_3 sphärisch krystallisiert. Mit 20 proz. KOH entstehen gelbe, charakteristische, blau fluorescierende, haarförmige Gebilde, eine Art Filz. NaOH und NH_4OH zeigen diese Erscheinung nicht. Wegen dieser gelben Filzbildung wurde der Körper **Luteofilin** genannt. α-Naphthol $+ H_2SO_4$ gibt keine Violettfärbung. Mit 90 proz. Alkohol kann der Schleim gefällt werden. Bleizucker und Bleiessig fällen im Filtrat hellgelbe pulverige Niederschläge. Die Lassaignesche N-Probe fällt positiv aus, es ist aber nicht sicher, ob der N nicht einer Verunreinigung angehört[8]). Im Vakuum über H_2SO_4 scheiden sich grünlichbraune Massen ab, die durch Lösen in CH_3OH von Verunreinigungen getrennt werden können; in Alkalien und Carbonaten leicht löslich, durch Mineralsäuren in braunen Flocken fällbar, die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ braungrün gefärbt, Bleiacetat fällt orangegelben, Schwefelantimon täuschend ähnlichen Niederschlag . Das Luteofilin findet sich u. a. auch in zahlreichen Gramineen.

D. Pektinstoffe.[9])

In den wässerigen Auszügen von fleischigen Früchten und Wurzeln entdeckte Braconnot[10]) einen schleimartigen, in Alkohol unlöslichen Körper, den er mit dem Namen **Pektin** bezeichnete und der aus einem unlöslichen Bestandteil dieser Pflanzenteile, der **Pektose**, die auf den Zellwänden unreifer Früchte abgelagert ist, durch die Einwirkung der organischen Säuren des Zellsaftes oder verdünnter Mineralsäuren entstehen sollte.

Nach Fremy[11]) unterscheiden sich die **Pektinstoffe** von den **Pflanzenschleimen**, denen sie in den physiologischen und physikalischen Eigenschaften ähnlich sind, dadurch,

---

[1]) Gans u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1148 [1888]. — Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 981 [1891].

[2]) Bauer, Landw. Versuchsstationen **39**, 469 [1891].

[3]) Yoshimura, Chem. Centralbl. **1896**, 46.

[4]) Schulze u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 60 [1892]. — Pohl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 158 [1890].

[5]) Bittó, Landw. Versuchsstationen **46**, 323 [1896].

[6]) Yoshimura, Chem. Centralbl. **1896**, 46.

[7]) H. Molisch, Studien über den Milchsaft und Schleimsaft der Pflanzen. Jena 1901, S. 83.

[8]) G. Goldschmidt in Molisch, Studien über den Milchsaft und Schleimsaft der Pflanzen. Jena 1901, S. 102.

[9]) Bezüglich der mutmaßlichen Verwandtschaft der Pektinstoffe mit den tierischen Mucinen, erschlossen aus dem gleichen Ergebnis einiger chemischer Reaktionen, s. B. Schröder, Beihefte z. Botan. Centralbl. **10**, 122 [1901].

[10]) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **28**, 173 [1824]. — Chodnew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 355 [1844].

[11]) Fremy, Journ. de Pharm. [2] **26**, 368 [1840]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **24**, 5 [1848]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 257 [1848].

daß in jenen das Verhältnis H : O viel höher erscheint als 1 : 8 wie in den Kohlehydraten, nämlich etwa 1 : 12. Neuere Untersuchungen[1]) haben allerdings auch für die Pektinstoffe das annähernde Verhältnis $H_2 : O = 1 : 8$ und damit ihre nahe Verwandtschaft mit den Polysacchariden festgestellt, womit auch die Spaltungsprodukte in Übereinstimmung stehen. Nur die für das Steckrübenpektin erhaltenen Zahlen deuten mit den Werten 1 : 9 auf einen merkbaren Überschuß von Sauerstoff gegenüber den Kohlehydraten hin[2]).

Dabei sind die Pektinstoffe zum Unterschiede von den meist (s. Leinsamenschleim) neutralen Pflanzenschleimen deutlich sauer und binden Basen, sind in Alkalien und Ammonoxalat löslich. Allerdings ist auch die Säurenatur keine absolute Scheidung von den Schleimen. Nach Fiehe[3]) entsteht durch mäßige Hydrolyse aus dem neutralen Schleim des Flohsamens ein Zwischenprodukt zwischen Schleim und Monose, welche Säurenatur besitzt, sowie in der Natur aus dem neutralen Pektin hydrolytisch viele Pektinstoffe entstehen, welche die Eigenschaften schwächster Säuren besitzen.

Giraud[4]) reiht die Pflanzenschleime direkt der Klasse der Pektinstoffe an.

Nach Tollens[5]) sind im Molekül der Pektinstoffe eine oder mehrere COOH-Gruppen anzunehmen, und zwar an Stelle einer COH- oder CH_2OH-Gruppe des Kohlehydratmoleküls, etwa in 1 Mol. $C_{60}H_{100}O_{51}$ (entsprechend dem höheren Sauerstoffgehalt aus 10 $C_6H_{10}O_5$ abgeleitet) neun Gruppen $C_6H_{10}O_5$ und eine Gruppe $C_6H_{10}O_6$, vielleicht Gluconsäure $C_6H_{12}O_7 - H_2O$. Danach sind die Pektinstoffe neutrale Lactone oder Ester von kohlehydratartigen Substanzen, die den Glykosidosäuren nahestehen und mit verdünnten Alkalien leicht die Alkalisalze der betreffenden Säuren ergeben, während Cross[6]) sie für lösliche unbeständige Übergangsformen der Hemi-, Oxy- und Lignocellulosen hält.

Je nach Zahl und Beschaffenheit der gebundenen Kohlehydratgruppen müßten die Pektine verschiedene Beschaffenheit zeigen und daher auch bei der Hydrolyse verschiedene Zuckerarten oder verschiedene Mengenverhältnisse ergeben: was ja tatsächlich der Fall ist. Demgemäß erklärt sich auch die verschiedene Angreifbarkeit der einzelnen Pektinstoffe durch manche Enzyme. **Emulsin** und **Ptyalin** verändern die Pektine überhaupt nicht, **Malzenzym** und jene von *Aspergillus niger*, *Penicillium glaucum* und *luteum*, *Rhizopus nigricans* und *Monilia fructigena* zerstören zahlreiche Pektine, aber nicht alle, so die **Malzenzyme** nicht die Pektine von **Enzian, Quitte, Stachelbeere.** Es wird für die Pektinkörper dieselbe Annahme gemacht, welche O'Sullivan[7]) für die Gummiarten machte, indem er für diese Stoffe Kombinationen von Kohlehydraten mit einer diesen nahestehenden Säure annimmt. Die Arabinsäure ist danach von der Zusammensetzung $C_{89}H_{142}O_{74}$ und liefert neben verschiedenen Monosen bei der Hydrolyse eine Säure $C_{23}H_{38}O_{22}$ (Geddasäure, Arabinosesäure). In der Arabinsäure wäre das Verhältnis H : O = 1 : 8,33 und in der entstandenen Geddasäure 1 : 9,26. Die Verhältniszahlen für das Steckrübenpektin 1 : 8,9 liegen also zwischen den beiden genannten Verhältnissen.

Das ursprüngliche Pektin der Pflanzen mag neutral reagieren, weil die saure (Gluconsäure) Gruppe als Lacton oder Ester vorhanden ist. Beim Behandeln mit Alkalien wird zuerst diese Anhydridbindung aufgehoben, und es werden die Pektine als Salze von Pektinsäuren gelöst. Bei der Hydrolyse wird dann das Molekül unter Abspaltung von Hexosen und Pentosen abgebaut, daneben entstehen mehr oder weniger Säuren, wie sie O'Sullivan und Scheibler bei der Arabinsäure (Metapektinsäure) studiert haben.

Die Pektinstoffe stehen also den Pflanzenschleimen und Gummiarten sehr nahe, sind aber doch als besondere Gruppe von denselben abzutrennen und als **Oxypflanzenschleime** (Tollens) zu betrachten. Vielleicht sind sie mit der Cellulose anhydrid- oder säureartig verbunden.

---

[1]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 59, 108 [1868]; **6**, 612 [1873]. — Reichardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 8, 808 [1875]. — Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 29 [1844]. — Reichardt, Archiv d. Pharmazie [3] **10**, 116 [1877]. — Bauer, Journ. f. prakt. Chemie **38**, 367 [1888]; Landw. Versuchsstationen **41**, 477 [1892]. — Tromp de Haas, Untersuchungen über Pektinstoffe, Cocosschalen und Oxycellulosen. Diss. Göttingen 1894.

[2]) W. Tromp de Haas u. B. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 278 [1895].

[3]) J. Fiehe, Der Schleimkörper des Samens von Plantago Psyllium. Diss. München 1904. S. 24.

[4]) Giraud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **80**, 477 [1875].

[5]) W. Tromp de Haas u. B. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 278 [1895].

[6]) Cross, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2609 [1895].

[7]) O'Sullivan, Journ. Chem. Soc. **45**, 41 1884]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, Ref. 170 [1884].

Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren liefert der Pektinstoff aus der Rübe[1]) eine Pentose, bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure. Auch bei der Hydrolyse des Rhabarber-, Apfel-, Reineclauden-, Johannisbeeren-, Steckrübenpektins entstehen Pentosen[2]). Die Pektine aus Gentiana, Rosenblättern, Quitte, Hagebutte, Stachelbeere ergeben Arabinose, das Apfelsinenpektin l-Xylose. Durch Oxydation mit HNO_3 konnten im Rüben- und im Apfelpektin durch die Schleimsäurereaktion Galaktosegruppen nachgewiesen werden. Im Apfelsinenpektin findet sich neben Xylose auch d-Glykose.

Jedenfalls existieren verschiedenartige Pektine, wie schon aus ihrem verschiedenartigen optischen Verhalten hervorgeht[3]).

Pektin aus Gentiana . . . . $[\alpha]_D = +82,3°$
„ „ Rosenblättern . . $[\alpha]_D = +127°$
„ „ Hagebutten . . . $[\alpha]_D = +165°$
„ „ Stachelbeeren . . $[\alpha]_D = +194°$
„ „ Quitte[4]) . . . . $[\alpha]_D = +188,2°$.

Der Pektinstoff[5]) aus der Rinde des Stammes und der Zweige von Aesculus Hippocastanum soll bei 120° die Zusammensetzung $C_{32}H_{44}O_{32}$ besitzen und bei der Kalischmelze Ameisensäure und Protocatechusäure liefern[6]): aus den Kapseln der Roßkastanie resultiert ein anderes Pektin $C_{32}H_{42}O_{31}$; aus den Früchten von Syringa vulgaris[7]) $C_{32}H_{46}O_{31}$, aus den Früchten von Gardenia grandiflora[8]) $C_{34}H_{94}O_{63}$ (?).

Verdünnte Säuren hydrolysieren bei längerem Kochen das Pektin und ergeben z. B. bei der Rübe wechselnde Mengen Arabinose und Galaktose, bei der Birne Galaktose, der Pflaume Arabinose. Überhaupt nehmen Galaktoaraban- und Arabangruppen einen wichtigen Anteil beim Aufbau der Pektine. Die Pektine der Kirschen, Äpfel, Johannisbeeren, Rhabarberstengel, Reineclauden, Mohrrüben enthalten anscheinend auch noch andere Hexosen und Pentosen, die aber bisher nicht krystallisiert abgeschieden werden konnten. Pektinstoffe, die außer Galaktose und Pentosen noch Methylpentosen enthalten, finden sich in der Ramiéfaser[9]).

Die mit möglichst reinen Pektinpräparaten durchgeführten Analysen ergaben folgende Resultate[10]):

Pektin aus:	C	H	O	H : O	Asche	N	
Kirschen . . .	42,50	6,68	50,95	1 : 7,8	20,5	—	in Prozenten der Trockensubstanz.
Johannisbeeren .	46,98	5,77	47,25	1 : 8,2	5,02	1,005	
Reineclauden .	42,06	5,95	51,04	1 : 8,5	3,34	1,15	
Rhabarber . . .	43,14	6,79	50,06	1 : 7,4	4,19	0,5	
Steckrüben . .	41,19	5,90	53,16	1 : 9,0	7,29	—	
Apfel	43,41	6,36	50,22	1 : 7,9	5,95	0,245	

Formeln von Pektinstoffen[11]) nach Fremy[12]) und Chodnew[13]):

	Fremy	Chodnew
Pektin	$C_{32}H_{48}O_{32}$	$C_{28}H_{42}O_{24}$
Parapektin	$C_{32}H_{48}O_{32}$	
Metapektin	$C_{32}H_{48}O_{32}$	
Pektosinsäure	$C_{32}H_{46}O_{31}$	

[1]) Wohl u. Niessen, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 924 [1889]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **42**, 295, 667 [1892].

[2]) Hébert, Annales agron. **26**, 34 [1900], gibt eine zusammenfassende Darstellung der Pektinstoffe.

[3]) Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1241 [1899].

[4]) Javillier, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **9**, 163 [1899].

[5]) S. über Traganthpektin Giraud, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 340 [1875]; der Capparisfrucht Rochleder u. Hlasiwetz, Journ. f. prakt. Chemie **56**, 100 [1852]; von Tropaeolum Rochleder, Journ. f. prakt. Chemie **72**, 394 [1857]; von Lonicera und Sympherocarpus Bridél, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 536 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 475.

[6]) Zeitschr. f. Chemie, herausg. von Beilstein usw. Neue Folge IV, **11**, 381 [1868].

[7]) Payr, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1856**, 692.

[8]) J. Mayer, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1856**, 692.

[9]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **27**, 708 [1902/03].

[10]) Tromp de Haas u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 278 [1895].

[11]) B. Tollens, Handb. d. Kohlehydrate **1898**, 251.

[12]) Fremy, Annales de Chim. et de Phys. [3] **24** [1848].

[13]) Chodnew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 355 [1844].

	Fremy	Chodnew	
Pektinsäure	$C_{32}H_{44}O_{30}$	—	
Parapektinsäure . . .	$C_{24}H_{34}O_{23}$	$C_{14}H_{20}O_{13}$	oder $C_{14}H_{22}O_{14}$
Metapektinsäure . . .	$C_8H_{14}O_9$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	(Scheibler)[1])
Pektinige Säure . . .	—	$C_{28}H_{42}O_{25}$	
Überpektinsäure . . .	—	$C_{28}H_{38}O_{27}$	
Pyropektinsäure[2]) . .	$C_{14}H_{18}O_9$	—	

Die Grundsubstanz aller Pektine ist nach Fremys der Überprüfung sehr bedürftigen Untersuchungen die in Wasser, Alkohol, Äther unlösliche, übrigens von ihm nicht dargestellte Pektose, welche im Rindenparenchym, in fleischigen Früchten und Wurzeln sehr verbreitet sein soll und außer bei Einwirkung von Alkalien oder Säuren auch durch Enzyme in die löslichen Pektinstoffe übergeht. Aus dem Pektin entsteht unter dem Einflusse des im Fruchtfleisch vorhandenen Enzyms **Pektase** die **Pektinsäure;** sie ist in Wasser unlöslich und entsteht auch durch Einwirkung von Alkalien oder Erdalkalien auf das Pektin. Durch längeres Behandeln mit Säuren wird sie in Wasser löslich und geht in die **Metapektinsäure** (Arabinsäure) über. Aus dem Pektin entsteht durch Kochen mit Wasser eine isomere Substanz, das **Parapektin,** aus diesem durch Kochen mit verdünnten Säuren das isomere **Metapektin,** welche sich alle untereinander und dem Pektin gegenüber durch ihr Verhalten gegen Bleiacetat und Bariumchlorid unterscheiden. Die Pektinstoffe stehen zu den Oxycellulosen in Beziehung und enthalten außer Cellulose- noch Pentosegruppen, die **Pektinsäuren** sind als **Azidcellulosen** (Cellulosesäuren) anzusehen; sie sind alle sicher stickstofffrei, allerdings hat Tromp de Haas[3]) einen kleinen, wohl von Verunreinigungen herrührenden Stickstoffgehalt festgestellt und Schröder[4]) findet sogar Beziehungen zu den tierischen Mucinen.

Die Pektinstoffe sind z. T. in Wasser löslich, z. T. quellen sie darin nur auf, oder es gelatinieren die erzielten Lösungen beim Erkalten oder auf Zusatz von Alkohol.

Pektin. Als dessen Muttersubstanz betrachtet Tschirch[5]) die normale Intercellularsubstanz, aus welcher beim Reifen der Früchte die eigentlichen Pektinsubstanzen entstehen, und nennt sie **Protopektin.** Beide, sowohl das Protopektin als das Pektin, gehören nach den Produkten der Hydrolyse, welche auf Galakto-, Araban- und Arabangruppen schließen lassen, zu den Hemicellulosen. Wie bei diesen ist es unentschieden, ob gemischte Dehydropolysaccharide oder Mischungen der betreffenden Polysaccharide vorliegen. Fremy schreibt dem Pektin die Zusammensetzung $C_{32}H_{48}O_{32}$, Chodnew[6]) $C_{28}H_{42}O_{24}$, Figuier und Poumarède[7]) $C_9H_{14}O_8$ (aus Enzianwurzel und Möhre), Mulder[8]) $C_6H_8O_5$ (aus Apfel, Rübe, Möhre) zu, alle bisher dargestellten Pektine stellen aber wohl unreine Substanzen dar, da auch die Schleime der Schleimmembranen und Inhaltsbestandteile der Zellen mit in Lösung gegangen sind. Überdies ist durch die früher üblichen Gewinnungsmethoden, Auskochen mit Wasser, verdünnten Mineralsäuren oder Säuren und Alkohol das native Pektin zweifellos chemisch verändert worden[9]).

Zur Darstellung von Pektin wird der Saft sehr reifer Birnen durch Oxalsäure von Kalk und durch Tannin von Albuminaten befreit und schließlich mit Alkohol gefällt. Durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und Fällen mit Alkohol wird es gereinigt. Aus seinen konz. Lösungen ist es durch Alkohol in langen Fäden, aus verdünnten als Gallerte fällbar. Auch durch Bleiessig (nicht aber Bleizucker) und Barytwasser wird es gefällt.

Es ist eine amorphe, weiße gelatinöse Masse (Fremy), deren wässerige Lösung neutral reagiert, den elektrischen Strom nicht leitet[10]) und bisweilen optisch inaktiv ist[11]). (Tatsächlich wurde aus den Schalen reifer Orangen ein optisch inaktives Pektin isoliert.)

---

[1]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 59, 108 [1868]; **6**, 612 [1873].
[2]) Aus Pektin oder dessen Derivaten beim Erhitzen auf 200°.
[3]) Tromp de Haas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 278 [1895].
[4]) B. Schröder, Beihefte z. Botan. Centralbl. **10**, 122 [1901].
[5]) A. Tschirch, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **17**, 242 [1907].
[6]) Chodnew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 355 [1844].
[7]) Figuier u. Poumarède, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 390 [1847].
[8]) Mulder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **28**, 282 [1838].
[9]) Béchamp, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 586 [1892].
[10]) Battut, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 653 [1896].
[11]) Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 667 [1891]; Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **19**, 378 [1894/95].

Tschirch fand in der Verwendung von Rohrzuckerlösungen, in denen sich nur die in Pektin übergeführten Membranpartien, nicht aber die unveränderten Membranen lösen, ein Mittel, um zu reineren Pektinen zu gelangen, als es nach den älteren Darstellungsweisen möglich war; man kann (s. den Abschnitt „Physiologisches") aus den Objekten erst den Zucker und alle wasserlöslichen Substanzen mit kaltem Wasser, dann die alkohollöslichen mit Alkohol entfernen und erhält schließlich durch Auskochen mit starker Zuckerlösung eine reine Pektinzuckerlösung.

In Alkohol ist das Pektin unlöslich und wird daher durch Alkohol aus seiner wässerigen Lösung, ebenso durch $FeCl_3$ die Hydrate der Erdalkalien, die Sulfate des Ammoniums oder Magnesiums (nicht aber durch Na_2SO_4) gefällt, wobei Koagulation zu einer weißen, unlöslichen, durch CO_2 nicht zersetzlichen Verbindung eintritt[1]). Fehlingsche Lösung wird durch wässerige Pektinlösungen nicht reduziert. Von Säuren wird es in Arabinsäure (Metapektinsäure), beim Kochen mit Wasser in Parapektin, von Erdalkalien oder Alkalien in Pektinsäure übergeführt. Kochende Alkalien oder Erdalkalien erzeugen als Endprodukt Metapektinsäure.

Bei Hefen scheinen Kohlehydrate aus der Gruppe der Pektine, wenn nicht sogar für den Aufbau der Zelle, so doch für einen guten Verlauf der durch die Hefezelle zu vollziehenden Gärung unentbehrlich zu sein; diese Tatsache ist auch an den Schwierigkeiten mit schuld, mit denen die Vergärung von Traubenmost und Obstmost durch Reinhefen zu rechnen hat[2]).

Mangin[3]) hat gezeigt, daß die Pektose in inniger Vereinigung mit der Cellulose die Membran der jugendlichen Gewebe bildet, sich aber auch in den Zellmembranen des Parenchyms, des Weichbastes, der Epidermis und des Kollenchyms findet. Die Pektinsäure bildet als Calciumpektat die Mittellamellen (Intercellularsubstanz) der parenchymatischen, lebenden, unverholzten Gewebe, nach Devaux[4]) werden die Parenchymzellen der Rinde usw. durch Pektose verklebt. Sicher ist, daß die Intercellularsubstanz der parenchymatischen Gewebe aus einem unlöslichen Pektinstoff besteht, der nach Behandlung mit verdünnten Säuren in Alkalien löslich wird. Genauer studiert wurden die Pektinstoffe der Traube[5]), welche dem daraus gewonnenen Wein schon in geringen Mengen beigemischt spezifischen Geschmack und charakteristische Eigenschaften verleihen. Ihre Ausscheidung gründet sich auf ihre ausgesprochen kolloidale Natur und die Fähigkeit, durch 70proz. Alkohol gefällt zu werden. Sie koagulieren nicht beim Erwärmen, Pektase führt in unlösliche, gelatinierende Pektinsäuren über. Weiße und rote Trauben enthalten im Kilo 1,047—3,248 g Pektinstoffe, und zwar um so mehr, je ärmer an Saft die Trauben waren, weil die Pektinstoffe hauptsächlich im Parenchymgewebe als unlösliche Pektose enthalten sind, während die löslichen Pektine des Saftes viel weniger ausmachen. Mit der Reife nimmt die Menge der letzteren zu, aber auch gleichzeitig die Gesamtmenge des Pektins überhaupt, es findet also nicht nur Umwandlung der Pektose in Pektin, sondern auch Neubildung desselben beim Reifeprozeß statt. Bei der Gärung nimmt die Menge der Pektinstoffe ab, dabei spielen Hefen und Hefediastasen eine große Rolle; auch bei Abwesenheit von Zucker verschwindet etwas Pektin. Der Wein enthält nur Pektinsubstanzen, keine Schleimstoffe, gummiartige Bestandteile sind erst sekundäre Umwandlungsprodukte der Pektinstoffe. Der Pektinreichtum der Trauben bedingt einen kräftigeren Geschmack des Weines; in der Praxis verfährt man auch bei der Herstellung der an Schleim und Gummisubstanzen reicheren und kräftigeren Weine in der Weise, daß man von stark reifen Trauben ausgeht oder die Weinlese erwärmt, wodurch die Pektose im Gewebe in Pektin übergeführt wird. In der Gentianawurzel[6]) kommt ein in Wasser unlöslicher Stoff (Pektose Fremys) vor, welcher durch Hydrolyse in eine lösliche gelatinöse Substanz umgewandelt wird. Das Pulver wird mit 60proz. Alkohol ausgekocht, getrocknet und mit Wasser behandelt oder im Autoklaven bei 110° ausgekocht und mit HCl gefällt. Schwach gelblich, in Wasser löslich. Mit 20proz. H_2SO_4 extrahiert, kann die Substanz rein weiß gewonnen werden, löst sich aber nicht ganz in Wasser. Kalk- und Barytwasser führen ebenso wie die Pektase Gelatinierung herbei, Zusatz von HCl zur alkalischen Lösung scheidet unlösliche Pektinsäure aus. Bleiacetat, Quecksilberlösung, $FeCl_3$ fällt das Pektin aus; dieses wird nicht durch Na_2SO_4, wohl aber durch $MgSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ niedergeschlagen. Die Lösung re-

[1]) Bertrand u. Mallèvre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 1012 [1894]; **120**, 110 [1895]; **121**, 726 [1895]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 77 [1895]; **14**, 252 [1895].

[2]) Lafar, Handb. d. techn. Mykol. **4**, 95 [1905].

[3]) Mangin, Journ. de botan. **6**, 206 [1892]; **7**, 37 [1893].

[4]) Devaux, Botan. Centralbl. **96**, 1 [1904].

[5]) A. Müntz u. E. Lainé, Moniteur scient. [4] **20**, I, 221 [1906].

[6]) Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **7**, 473 [1898]; **8**, 145 [1898].

duziert kein Kupfer, dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, $[\alpha]_D = +82° 3'$. Bauer[1]) isolierte Pektin aus Apfelsinenschalen mittels Essigsäure, es beträgt 6% der Trockensubstanz und verliert erst nach Jahren den Essigsäuregeruch, ist dem Pflaumenpektin ähnlich und gibt bei der Inversion mit H_2SO_4 Dextrose, l-Xylose und Galaktose. Beim Trocknen von vollkommen ausgelagerten Rübenschnitzeln entstehen Stoffe, die in kaltem Wasser löslich sind[2]); sie sind rechtsdrehend, zeigen aber nach dem Abfiltrieren eines durch Bleiessig hervorgerufenen voluminösen Niederschlages Linksdrehung; während aber der Betrag der Rechtsdrehung konstant ist, zeigt sich der Wert der Linksdrehung von der Trocknungstemperatur abhängig, indem er bis 175° zunimmt, von da an bis 200° bis zum fast völligen Verschwinden sinkt, wobei die Rübenschnitzel Furolgeruch zeigen; ebenso entsteht durch Einwirkung von Schimmelpilzen Linksdrehung[2]), bei langer Einwirkung aber geht die Linksdrehung und die Reduktionsfähigkeit gegenüber Fehlingscher Lösung verloren. Träger dieser Reaktionen sind die Pektine der Rübe; diese Pektine werden durch das Enzym des Schimmelpilzes (Arabinase) hydrolytisch gespalten, wobei eine Pentose (Arabinose) entsteht. Eine Abscheidung der rechtsdrehenden Substanz gelingt auch mit Kalkmilch. Der Kalk wird dabei in drei verschiedenen Formen gebunden: 1. in einer durch CO_2 fällbaren, als Saccharat (der Arabinose), 2. in einer durch Oxalsäure abscheidbaren, als Salz einer Säure, die ein Lacton zu bilden imstande ist, 3. der Rest durch Ammonoxalat fällbar, als lösliches Kalksalz. Das Kalksalz ist das der Weisbergschen **l-Parapektinsäure**[3]), die dasjenige Abbauprodukt des Pektins zu sein scheint, das bei weiterer Spaltung Arabinose liefert. Der in Essigsäure unlösliche Anteil kann durch HCl wieder in einen löslichen und unlöslichen Anteil zerlegt werden. Die Lösung des ersteren dürfte den nach Abspaltung der l-Parapektinsäure verbleibenden Rest des Pektins enthalten; diese Substanz gibt mit HNO_3 keine Schleimsäure, wohl aber die in HCl unlösliche Substanz, welche die Muttersubstanz der beiden anderen Säuren sein könnte. Dann würde aber die Schleimsäure bildende Gruppe bei der Hydrolyse vollkommen zerstört, so daß diese kaum Galaktose enthalten kann; tatsächlich hat man auch aus dem Pektin der Rübe zwar Schleimsäure, aber noch nie Galaktose herstellen können. Die Eigenschaften dieser unlöslichen Substanz gleichen denen des Fremyschen Parapektins, das Herzfeld für eine Säure, Parapektinsäure, zu halten geneigt war. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Körpern dürfte das eines Lactons oder Anhydrids zu einer Säure sein.

Durch Elementaranalyse und Spaltungsprodukte ist die Zugehörigkeit der Pektinkörper zu den Kohlehydraten erwiesen, sie reihen sich daher den Pflanzenschleimen und Gummiarten an, welche teils in löslicher Form, als Zellinhaltsbestandteile, teils in unlöslichem Zustande als Bestandteile der Membran, weit verbreitet sind.

Pektose ist eine Calciumverbindung, chemisch verwandt mit Cellulose, deren Analyse nach Abzug des CaO-Gehaltes nahe auf $(C_6H_{10}O_5)_n$ oder $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$ stimmt, wenn man annimmt, daß damit noch eine Säure, etwa Gluconsäure $C_6H_{12}O_7$ verbunden ist. Durch Säurebehandlung werden die verschiedenen Formen der Pektose hydrolysiert, und es beginnen Pektin- und Metapektinsubstanzen von saurem Charakter sich zu bilden. Pektin gelatiniert unter der Einwirkung von Kalk bei Gegenwart des Enzyms Pektase ebenso bei Gegenwart von Alkalien, Ammoniak oder eines Kalksalzes. Die Alkaliverbindungen sind wasserlöslich, Metapektin gelatiniert nicht[4]). Weiter fortgesetzte Hydrolyse des Pektins führt zu Galaktose und einer Pentose, bei manchen Pektinarten auch zu Dextrose und Arabinose, lauter Zuckerarten, die leicht fermentativ verarbeitet werden. Mit HNO_3 gekocht gibt Pektose und Pektin Schleimsäure. Pektose ist unlöslich in Wasser und ammoniakalischer Kupferoxydlösung; die Pektose des Leinenstengels ist gegen Säuren, verdünnte Alkalien und überhitzten Wasserdampf beständig. Die Pektose ist sehr leicht veränderlich und deshalb nicht rein isoliert. Beim Reifen der Früchte oder beim Erwärmen mit verdünnten Säuren außer Essigsäure geht Pektose in Pektin über.

Auch im Rübenmark ist Pektose enthalten, sie ist in Wasser, Alkohol, Äther unlöslich, geht aber schon bei kurzem Kochen mit Wasser teilweise in Lösung[5]). Kocht man aber

---

[1]) Bauer, Verhandl. d. Vers. d. Naturforscher u. Ärzte, Aachen **1900**, II, 94.

[2]) A. Wilhelmj, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **59**, 875 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I.

[3]) Weisberg, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **58**, 505 [1908].

[4]) Beijerinck u. A. v. Delden, Arch. néerland. sc. exact. et nat. [2] **9**, 418 [1905].

[5]) Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **3**, 341 [1879]. — Battut, La sucrerie indigène et coloniale **32**, 285 [1888]. — Weisberg, La sucrerie Belge **17**, 109 [1888]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **21**, 325 [1888].

Rübenschnitte, nachdem sie mit Wasser und Alkohol völlig extrahiert wurden, 24—30 Stunden in Wasser, so kann man ihnen 33% der Marktrockensubstanz entziehen, wobei Pektin und Parapektin neben etwas Metapektinsäure entsteht; mit verdünnter Oxalsäure bei vierstündigem Kochen werden sogar 45% herausgelöst, dabei entsteht auch Metapektin- und Parapektinsäure[1]). Die Pektose unverändert zu isolieren ist kaum möglich, da sie nicht nur durch alle chemischen Agenzien, sondern schon durch heißes Wasser verändert und z. T. hydrolysiert wird[2]). Auch die Aschenbestandteile sind in chemischer Bindung darin enthalten, so daß es nicht gelingt, sie durch Dialyse zu entfernen[3]). Mit sehr verdünnten Säuren erwärmt, gibt sie zuerst **Metapektin** als weiße, in Alkohol unlösliche, schwach saure, durch $BaCl_2$ fällbare Masse. Bei Behandlung mit verdünnten Alkalien in der Kälte entsteht **Pektosinsäure** $C_{32}H_{46}O_{31}$ (?), dieselbe Substanz, welche auch durch Pektase aus Pektin erzeugt wird. In der Hitze bilden Alkalien (ebenso auch aus Pektin und Parapektin) **Pektinsäure, Parapektinsäure** und **Metapektinsäure.** Nach Scheibler ist Pektose nichts anderes als Metarabin, Stüde bestreitet das Vorkommen einer unlöslichen Pektose in den Pflanzen; nach ihm ist das Pektin an Kalk gebunden in den Pflanzen enthalten und wird beim Behandeln mit Säuren frei. Das Pararabin Reichardts $C_{12}H_{22}O_{11}$ dürfte mit einem von Fremys Pektinkörpern identisch sein. Mangin nimmt an, daß sich Pektose in den Membranen junger Zellen in Verbindung mit Cellulose finde, welche Verbindung leicht durch Einwirkung von Säuren gespalten werde, wodurch die Pektose in Pektinsäure übergehe. Beim Älterwerden[4]) der Gewebe und bei Ausbildung der Intercellularräume nimmt das Calciumpektat immer mehr zu, die Mittellamelle verliert ihren Cellulosegehalt, und es lagert sich in ihr der pektinsaure Kalk in Form von knöpfchen- oder stäbchenförmigen Massen ab; die Intercellularen werden von einem dünnen Calciumpektathäutchen ausgekleidet. Die Pektose verleiht den unreifen Früchten ihre Härte und verursacht durch ihre Verbindung mit Kalk das Hartwerden der Früchte beim Kochen mit kalkhaltigem Wasser.

Nach Fremy geht bei der fortschreitenden Reife der saftigen Früchte die Pektose unter dem Einflusse der Fruchtsäuren bzw. der in den Früchten vorhandenen Pektase zunächst in Pektin, dann in Pektinsäure, Metapektin, Metapektinsäure über. Auch das Gelatinieren eingekochter Fruchtsäfte soll durch Umwandlung der Pektose in Pektin, welches unter dem Einfluß der Pektase zu Pektosin-, später zu Pektinsäure wird, entstehen; letztere sind in Wasser unlöslich und scheiden sich als Gallerte ab. Wenn das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird, entstehen aus der Pektinsäure die Parapektin- und Metapektinsäure, welche ihrerseits wieder in Wasser löslich sind, wodurch der Fruchtsaft sein Erstarrungsvermögen einbüßt.

Mikrochemisch wird die Pektose folgendermaßen nachgewiesen: Die Schnitte werden mit Alkohol-HCl und dann mit Ammonoxalat und schließlich mit Kalkwasser behandelt, um die Pektose weniger löslich zu machen. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand ganz kurz mit Kupferoxydammoniak behandelt, gewaschen und mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Nach der Färbung mit Jodphosphorsäure sieht man die Zellen von einer farblosen, cellulosefreien Haut umgeben, welche sich mit den Pektinfarbstoffen färbt. Nach Devaux[5]) sind die Pektosen der verschiedenen Pflanzen und Gewebe differente Stoffe einer Gruppe von Membranbestandteilen. Die Mittellamelle dürfte nach ihm aus Pektose bestehen und nicht aus Calciumpektat.

Pektinsäure: $C_{16}H_{22}O_{15}$ oder $C_{32}H_{44}O_{30}$ nach Fremy oder $C_{14}H_{22}O_{14}$ nach Chodnew, $C_{12}H_{16}O_{11}$ nach Regnault, $C_{12}H_{16}O_{10}$ nach Mulder. Von den ersten beiden Forschern wurde auch eine Reihe von Salzen dargestellt, von denen nur die der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen aber unlösliche Gallerten sind. Die Zusammensetzung ist: $Na_2C_{14}H_{20}O_{14}$; $K_2C_{14}H_{20}O_{14}$ bei 130°; $Ca \cdot C_{14}H_{20}O_{14}$ bei 120°; $Ba \cdot C_{14}H_{20}O_{14}$; $3\,PbO \cdot C_{28}H_{38}O_{25}$; $Pb \cdot C_{16}H_{20}O_{15}$; $Ag_2 \cdot C_{14}H_{20}O_{14}$; $Ag_2 \cdot C_{16}H_{20}O_{15}$. Die Alkalisalze lassen sich dialysieren.

Aus den Salzen läßt sie sich gallertartig fällen. Sie entsteht beim zwei- bis dreistündigen Kochen von Pektose oder Pektin mit kleinen Mengen verdünnter ätzender oder kohlensaurer Alkalien, nach Fremy auch durch Einwirkung von Pektase auf Pektin, während nach Bertrand und Mallèvre dabei nicht freie Pektinsäure, sondern Pektinate entstehen und die Anwesenheit von Erdalkalien notwendige Vorbedingung ist. Das gut gewaschene Mark von

---

[1]) Wohl u. Van Niessen, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **39**, 655, 924 [1897].
[2]) Béchamp, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 586 [1892].
[3]) Stüde, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 244 [1864].
[4]) Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 551.
[5]) Devaux, Soc. phys. nat. Bordeaux [6] **3** [1903].

Möhren wird mit schwach HCl-haltigem Wasser gekocht und das Filtrat mit genügend Soda in der Wärme behandelt. Wendet man zu viel Soda an, so entsteht Arabinsäure, bei zu wenig, Pektosinsäure.

Weiße, amorphe, gallertige, nicht dialysierbare Masse; in Wasser, Alkohol, Äther unlöslich, leicht dagegen in Alkalien, Ammoniak und deren Neutralsalzen. $[\alpha]_D = +186$ bis $+300°$ [1]). Bei längerem Kochen mit Wasser geht sie in Parapektinsäure und dann in Arabinsäure über. Verdünnte Säuren führen in der Siedhitze rasch in Metapektinsäure über. Salpetersäure liefert Oxalsäure und 80% Schleimsäure. (Letztere liefert nach Chodnew nur die Oxydation von Pektin, nicht von Pektinsäure.)

Der größte Teil der Intercellularsubstanz von Flachs und Hanf soll aus Kalkpektinat bestehen [2]); bei der Flachsröste wird dasselbe durch einen anaeroben Bacillus allmählich hydrolysiert, schwieriger durch gewisse Schimmelpilze.

Bei der Oxydation mit HNO_3 verhalten sich Pektinsäuren verschiedenen Ursprungs und verschiedener Darstellung verschieden. Einige liefern bis 80% Schleimsäure, diese sind dann am stärksten rechtsdrehend, bis $[\alpha]_D = +300°$ und liefern bei der Hydrolyse vorwiegend Galaktose, während andere nur wenig oder gar keine Schleimsäure geben und bei der Hydrolyse nur oder fast nur Arabinose entstehen lassen. Nach Mangin löst sich die Pektinsäure in Ammoniumcitrat-oxalat-tartrat unter Doppelsalzbildung. Zu ihrem Nachweis werden die Schnitte mit einem Gemisch von 1 T. HCl + 3 T. Alkohol behandelt, wodurch das Pektat zerlegt wird; man wäscht mit Wasser aus und färbt die Schnitte mit Naphthylenblau. Die fast farblosen Zellmembranen zeigen jetzt am äußeren Rande stärker gefärbte Vorsprünge, welche sich auf Zusatz von Ammonoxalat auflösen. Bei der Einwirkung von Kalk oder 3 proz. NaOH auf die Pektinstoffe des Rübenmarkes durch kurze Zeit entsteht gallertartige, in Alkohol unlösliche Pektinsäure $[\alpha]_D = +186°$, erst weiterhin Araban, dessen Drehung desto geringer ist, je weniger energisch die Einwirkung des Alkali vor sich ging. Die Pektinsäuren bewirken bei höherer Temperatur langsam Inversion des Rohrzuckers [3]).

Parapektinsäure bei der Einwirkung heißer Alkalien im Überschuß auf Pektose, Pektin, Parapektin, Pektinsäure neben Metapektinsäure. $C_{24}H_{34}O_{23}$ (?) (Fremy), weiß, amorph, schwach sauer, wasserlöslich; mit Alkalien lösliche Salze $K_4 \cdot C_{24}H_{30}O_{23}$ (bei 150°); $Pb_2 \cdot C_{24}H_{30}O_{23}$ (bei 150°). Durch überschüssiges Barytwasser fällbar; stark rechtsdrehend, reduzierend, gibt bei der Oxydation 33% Schleimsäure; vermutlich identisch mit der aus Rübenmark (Ullik) direkt erhaltenen stark reduzierenden und rechtsdrehenden ($[\alpha]_D = +69{,}8°$) Säure. Auch hier sollen aber je nach der Stärke der Alkalibehandlung und der Art des Ausgangsmaterials Säuren von geringerer Rechtsdrehung und sogar linksdrehende bis $[\alpha]_D = -29{,}1°$ entstehen.

Metapektinsäure [4]) (identisch mit Arabinsäure) ist das Endglied der Umwandlung der ganzen Reihe der Pektinstoffe durch Alkalien, zeigt ebenfalls Schwankungen im Rotationsvermögen und in der Menge und Art der bei der Hydrolyse entstehenden Zuckerarten, ebenso wie bei der Oxydation mit HNO_3; offenbar sind auch in ihr noch verschiedene Mengen jener galaktose- und arabinoseliefernden Gruppen wie im Pektin und der Pektose vorhanden, deren mannigfache Kombinationsmöglichkeiten eine Erklärung für die wechselnden Eigenschaften der Pektinderivate bieten [5]). Je mehr arabinoseliefernde Gruppen im Pektin vorhanden sind, eine desto stärker linksdrehende Metapektinsäure resultiert. Läßt man entzuckertes Rübenmark [6]) einige Tage mit 1 proz. HCl stehen, preßt ab, konzentriert das Filtrat bei möglichst niederer Temperatur, fällt mit Alkohol, löst die gallertartige Masse in Wasser und digeriert eine Stunde mit 1 proz. HCl bei 60°, so gibt das Filtrat, fraktioniert mit Alkohol gefällt, zweierlei Niederschläge: der erste ist nach wiederholtem Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol eine weiße, schwach saure, durch $BaCl_2$ oder Bleiessig fällbare, stark rechtsdrehende ($[\alpha]_D = +167{,}4°$) Masse, welche bei der Oxydation 20% Schleimsäure liefert; der zweite Niederschlag ist nach analoger Reinigung eine amorphe saure Masse, welche durch Bleiessig, aber nicht durch $BaCl_2$ gefällt werden kann, mit geringerer Rechtsdrehung ($[\alpha]_D = +123{,}8°$), die bei der Oxydation

---

[1]) Ullik, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **21**, 546 [1883]; **23**, 268 [1885].

[2]) Fribes u. Winogradsky, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 742 [1895].

[3]) Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 688 [1890]. **43**, 173 [1893];

[4]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten. S. 1608.

[5]) Wohl u. van Niessen, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 655, 924 [1889]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 667 [1891].

[6]) Ullik, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **23**, 272 [1885].

keine Schleimsäure gibt, wohl aber mit Phloroglucin-HCl die Pentosanreaktion. Durch den Nachweis der Identität von Metapektinsäure mit Arabin[1]) ist die Fremysche Formel $C_8H_{14}O_9$ für Metapektinsäure hinfällig geworden.

Bei der Hydrolyse der Metapektinsäure aus Rübenschnitzeln mittels Sulfitlauge scheiden sich kugelige Krystalle $Ca(C_5H_9O_6)_2 + 5\,H_2O$ ab. Das schwach rechtsdrehende Salz ($[\alpha]_D = +3,1°$) liefert bei der Zerlegung mit Oxalsäure eine krystallinische Substanz, Schmelzpunkt 118°, $[\alpha]_D = -36,1$, die große Ähnlichkeit mit Arabonsäure besitzt und beim Eindampfen der Lösung $C_{10}H_{18}O_{11}$ = Säure $C_5H_{10}O_6$ + Lacton $C_5H_8O_5$ ergibt[2]).

Parapektin. Bei andauerndem Kochen von Pektose oder Pektin mit Wasser. Kann aus dem heißen, wässerigen Extrakt des Rübenmarkes durch Bleiessig gefällt werden. Aus dem Bleisalz durch verdünnte Oxalsäure in Freiheit gesetzt, durch abs. Alkohol wiederholt gefällt und entwässert und bei 70—80° getrocknet, stellt es eine glasglänzende weiße Masse, schwach sauer reagierend, dar, in Wasser aufquellend, in Alkalien und Ammoniak löslich, stark rechtsdrehend. Bei 140° getrocknet ist die Zusammensetzung die des Pektins, ist aber vom Pektin durch seine Fällbarkeit mit Bleizucker unterschieden. Bei der Oxydation entstehen 30% Schleimsäure, bei der Destillation mit HCl 14,2% Furol; es sind also offenbar Galaktose- und Arabinosegruppen hier vorhanden. Wenn man eine ammoniakalische Parapektinlösung mit $CaCl_2$ fällt, entsteht das Calciumsalz, das bis 40% seines organischen Bestandteiles an Furol liefert; es scheint sich also auf diese Weise die furolliefernde Susbtanz isolieren oder konzentrieren zu lassen. Ullik hat aus Rübenmark ein Araban dargestellt, das neutrale Reaktion zeigt, also wohl nicht mit Arabinsäure identisch ist, vielleicht aber dem Parapektin nahesteht[3]). Die galaktoseliefernde Substanz dürfte zu dem γ-Galaktan Lippmanns in Beziehung stehen[4]).

Metapektin. Aus Parapektin, Pektose, Pektin durch Kochen mit verdünnten Säuren. Zusammensetzung und äußere Eigenschaften (weiße, in Alkohol unlösliche, schwach saure, zum Unterschied von Pektin und Parapektin durch $BaCl_2$ fällbare Masse) ganz wie bei Pektin. Der Barytniederschlag hat die Zusammensetzung $BaO \cdot C_{32}H_{46}O_{31}$. Bildet mit Säuren (HCl, H_2SO_4 usw.) in Wasser lösliche, durch Alkohol fällbare Verbindungen.

Hier schließt sich auch die zuerst als Callus der Siebröhren bekannt gewordene Kallose[5]) an, welche ebenso wie die Pektine in Kupferoxydammoniak unlöslich, in Alkalien löslich ist und keine Chlorzinkjodreaktion gibt, in Wasser rasch verquillt und sich auflöst. Mangin hat diese Substanz als Hauptbestandteil der Auflagerungen an den Siebplatten im Herbst und in obliterierten Siebröhren bezeichnet. Kalte H_2SO_4, $CaCl_2$, Zinnchlorid führten Lösung, Ammoniak Quellung herbei, kalte Alkalicarbonate lösen nicht. Die Pektinfärbemittel versagen, Korallinsoda, Anilinblau färben lebhaft. Dargestellt ist die Kallose nicht, sie soll (nach Mangin) auf Grund analoger Färbungsresultate im Pflanzenreich sehr verbreitet sein, sich in Cystolithen, in den Zellen, welche an Wundkork angrenzen, finden; die lichtbrechenden Verdickungen der Membranen bei Pollenmutterzellen, die Pfropfen in Pollenschläuchen sollen aus Kallose bestehen. Auch bei Peronosporeen und Saprolegnieen soll sich Kallose finden. Die Kallose bei Pilzen (Ascomyceten) soll nach van Wisselingh[6]) Chitin sein. Im innersten Peridium und Capillitium bei Geaster fornicatus fand van Wisselingh eine als **Geasterin** bezeichnete Substanz, welche die Cellulosereaktion mit Jod + H_2SO_4 gibt, aber durch Erhitzen mit Glycerin auf 250° zerstört wird. Pektinstoffe kommen bei Monoblepharis[7]) vor, aus einer Polyporusart wurde durch Säurehydrolyse eine der Rhamnose ähnliche Zuckerart und Galaktose dargestellt.

---

[1]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 612 [1873]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **23**, 288 [1873]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 58, 108 [1868].

[2]) Hauers u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3306 [1903].

[3]) Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **33**, 20 [1894].

[4]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1001 [1887]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 468 [1887].

[5]) L. Mangin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 644 [1890]; Bulletin de la Soc. botan. de France **38** [1891]; **39**, 260 [1892]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 260 [1892]. — Moore, Journ. of the Linnean Soc. **27**, 501 [1891]; zit. nach F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 552.

[6]) Van Wisselingh, Jahrb. f. wissensch. Botanik **31**, 619 [1898].

[7]) G. Lagerheim, Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Acad. Handlingar **25**, Afd. III, Nr. 8 [1899]. — Mangin, Bulletin de la Soc. botan. de France **8**, 58 [1895]; Journ. de botan. **13**, 209 [1899]; zit. nach J. Lafar, Handb. d. techn. Mykol. **1**, 234.

Pektase. Das Enzym, welches sehr häufig in Gesellschaft des Pektins vorkommt und seine Koagulation bewirkt, ist namentlich in den Blättern der Klee- und Luzernearten, in jungen, stark wachsenden Mohrrüben enthalten, ist in Wasser löslich und bildet, durch Alkohol gefällt, eine weiße, in Wasser lösliche, physiologisch völlig indifferente Masse, deren frisch dargestellte, 2 proz. Lösung pektinhaltige Zellsäfte verschiedener Herkunft binnen einer Minute bis 48 Stunden zum Gelatinieren bringt; zu ihrer Wirkung ist Sauerstoffgegenwart unnötig, Gasentwicklung findet nicht statt, das Temperaturoptimum ist 30°. Die Pektase soll schon durch Spuren freier Säure in ihrer Wirkung stark behindert werden, daher nur in Gegenwart kleiner Mengen von Erdalkalien arbeiten. Nach anderen jedoch ist sie auch in neutraler oder saurer Lösung wirksam. Tatsache ist, daß die Säfte mancher säurereicher unreifer Früchte beim Kochen nicht gelatinieren. Beim Kochen mit Wasser oder überschüssigen Alkalien geht sie in Pektinsäure über. Das Ba- und das Pb-Salz sollen die Zusammensetzung $2\,BaO \cdot C_{32}H_{44}O_{30}$ resp. $2\,PbO \cdot C_{32}H_{42}O_{29}$ haben.

Fremy stellte die Pektase aus dem Safte des Zentralzylinders von Karotten durch Alkoholfällung dar. Er nimmt zwei Enzymmodifikationen an, eine lösliche und eine unlösliche. Er hatte nämlich die Beobachtung gemacht, daß die Säfte mancher Obstarten wie Birne, Apfel usw. sich nur in Gegenwart des Fruchtfleisches zu Gelee verarbeiten lassen und nimmt an, daß hier nur die unlösliche Modifikation vorhanden sei, was aber wohl mit der Adsorptionswirkung des Fruchtfleisches dem Enzym gegenüber zusammenhängen dürfte (s. dagegen die Tschirchsche Erklärung).

Übrigens ist die Existenz der Pektase überhaupt noch nicht sicher bewiesen, sondern die Fällungen der Erdalkalipektate sollen auch ohne Mitwirkung der Pektase erfolgen und lösliche Kalksalze allein die Gelatinierung von Pektinlösungen bewirken. Dieselbe beruht dann aber nicht auf der Entstehung von Pektinsäuren oder Calciumpektat, sondern rührt von einer anderen Verbindung her, die als Pektinat bezeichnet wurde und durch ihre Löslichkeit in 2 proz. HCl charakterisiert ist[1]). Bei der Wirkung der Pektase aus Karotten suchte Fremy Kalkverbindungen durch Oxalsäurezusatz möglichst auszuschließen. Dagegen spielen nach Bertrand und Mallèvre gerade die Erdalkalien in Verbindung mit der Pektase eine Hauptrolle bei der Bildung des Gelee, welches geradezu als Calciumpektat bezeichnet wird.

Die Pektase, die in Karotten, Birnen, Äpfeln usw. als wirksam gefunden wurde, ließ sich im Pflanzenreich sehr verbreitet finden, selbst Farne, Marchantia, Chara, Spirogyra erwiesen sich als pektasehaltig, und nur Pinus laricio scheint keine zu besitzen. Wichtig ist ferner, daß die Pektase keine artspezifische Wirksamkeit zeigt wie andere Fermente, die wässerige Lösung des Stachelbeerenpektins gerinnt bei Zusatz eines pektasehaltigen Extraktes von Karotten- oder Luzernenkeimlingen (übrigens auch bei Zusatz von Erdalkalisalzen allein).

Durch gezuckerte Rohpektase wurden Gesundheitsstörungen nicht beobachtet, und auch der Pektase der Früchte dürfte keine schädigende Wirkung zukommen, sondern dieselbe im Gegenteil mit anderen Enzymen imstande sein, die Verdaulichkeit der Früchte zu befördern[2]).

Die Koagulation der Pektinkörper durch die Pektase kann nach Bourquelot[3]) als ein Charakteristikum derselben bezeichnet werden. Da die Pektase aber ebenso wie andere Fermente durch Erhitzen zerstört wird, dürfte wenigstens die Bildung gelatinierender Körper beim Kochen von Fruchtsäften nicht auf ihre Wirkung zurückzuführen sein, sondern diese lediglich infolge Einwirkung des heißen Wassers und der organischen Säuren auf das Pektin entstehen[4]). Übrigens wird auch die Rolle des Kalkes bei der Bildung von Pektinsäure aus Pektin als notwendigen Faktors bei der Arbeit der Pektase bestritten[5]). Vielleicht führt der Kalk die entstehende Pektinsäure stetig in das unlösliche Kalksalz über und fördert so durch Verhinderung von deren Anhäufung die Wirkung des Enzyms[6]).

Bemerkenswerterweise soll die koagulierende Wirkung der Pektase durch die Gegenwart der Pektosinase völlig aufgehoben werden[7]).

Pektinasen. Die Enzyme, welchen spezifische, bloß Pektinkörper lösende hydrolysierende Eigenschaften zukommen (ebenso wie den Mannanen und Galaktanen in den **Semi-**

[1]) H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. 1908. I, S. 63.
[2]) R. Otto u. W. Kinzel, Landw. Versuchsstationen **59**, 217 [1904].
[3]) Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1241 [1899].
[4]) P. Carles, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **11**, 463 [1900].
[5]) Gayaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 537 [1902].
[6]) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 550.
[7]) Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **9**, 281 [1899].

nasen solche Enzyme zugehören), werden als Pektinasen zusammengefaßt. Sie unterscheiden sich von der Pektase dadurch, daß sie die Pektinsubstanzen bis zu reduzierenden Zuckern spalten; sie spalten auch das von der Pektase gebildete Calciumpektat noch weiter, während die Pektase nicht auf die Endprodukte der Pektinasearbeit wirkt (Bourquelot und Hérissey).

Eine solche wurde im Gerstenmalz[1]) gefunden und kann aus wässerigem Malzextrakt durch Alkohol gefällt werden. Eine Lösung des Enzymgemisches verhindert die Koagulation einer Pektinlösung, die durch Auskochen von Enzianwurzeln im Autoklaven bei 110° erhalten war, durch frische Pektase aus Karotten. Durch Aufkochen verlor der Malzextrakt diese Fähigkeit. Das Enzianpektin wurde durch das Enzymgemisch in Substanzen übergeführt, welche Fehlingsche Lösung reduzierten, dagegen vermochte Speicheldiastase und die Fermente von Aspergillus niger nicht anzugreifen. (Penic. glaucum und luteum vermag aber die Mittellamelle aufzulösen.) Daraus ergibt sich die auf Pektin spezifische Wirksamkeit der Gerstenmalzenzyme[2]); ähnlich wie Gentianapektin verhält sich diesen Enzymen gegenüber auch das Stachelbeerpektin. Schon geringe Säuremengen hemmen die Wirkung der Pektinase.

Bei der natürlichen Verwesung und Zersetzung von pflanzlichen Organismen in der Natur, aber auch bei der technischen Aufbereitung vieler Gespinstfasern, so der Flachs- und Hanffaser, spielt die Auflösung und Zerstörung der Pektinstoffe durch die Fermente von Mikroorganismen eine große Rolle (die sog. **Pektosinasen**).

Die Textilfasern müssen, ehe sie weiter verarbeitet werden, aus dem Gewebeverband mit anderen Zellen befreit werden. Das geschieht meist durch einen, Rotte (Röste) genannten Gärungsvorgang. Dabei wird jene Substanz, welche die Faserbündel untereinander und mit der umgebenden Rinde verkittet, also die aus Pektinstoffen bestehende Intercellularsubstanz aufgelöst. Auch die künstliche Rotte läuft auf die Auflösung des pektinsauren Kalkes der Mittellamelle durch chemische Agenzien hinaus, indem zunächst durch Mineralsäuren der Pektinsäure der Kalk entzogen und diese dann durch Alkalien in wasserlösliche Alkalipektate verwandelt wird. Auch durch Kochen mit Alkalien (Soda, Seife) wird ebenfalls nur die Mittellamellensubstanz aufgelöst, die Cellulose aber nicht angegriffen, genau so, wie das bei der natürlichen Rotte durch Bakterien der Fall ist. Nach Kolb[3]) soll dabei ein Übergang von Pektose in Pektinsäure, die teils als solche, teils als Ammonsalz auf der Faser fixiert wird, oder in lösliche Metapektinsäure stattfinden. Dagegen soll nach Störmer die Rotteflüssigkeit von Flachs jederzeit frei von Pektin- und Metapektinsäure sowie von deren Salzen sein[4]). Nach Hauman[5]) besitzen alle gewöhnlichen Bakterien der Luft und des Bodens, besonders aber die Fadenpilze die Fähigkeit, das Calciumpektinat der Mittellamelle der Flachsfaser in Lösung überzuführen; diese Angaben sind allerdings nicht unbestritten geblieben[6]). Sicher ist, daß das Vermögen, die Intercellularsubstanz in Lösung zu bringen, weit verbreitet ist, wie die entsprechenden Vorgänge bei der Fäulnis des Obstes, der Kartoffeln, Möhren usw. zeigen[7]). Mit dem Bacillus asterosporus, der die Intercellularsubstanz der Möhre vergärt[8]), konnte Hanf und Flachs gerottet werden[9]). Von einem Clostridium wird die Mittellamellensubstanz des Hanfes vergoren, welche bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure liefert, also Galaktosegruppen enthält; dasselbe Clostridium vermag arabisches Gummi, Quittenschleim, Cellulose, Calciumlactat nicht anzugreifen, wohl aber Glucose, Lävulose, Invertzucker, Lactose, Galaktose, Kartoffelstärke, Reisstärke. Die Intercellularsubstanz des Flachses gibt bei der Hydrolyse außer Galaktose auch Pentosen, sie wird vom Hanfclostridium weniger vollkommen gelöst, Pentosane sollen nämlich durch die Erreger der Rotte nicht angegriffen werden können[10]). Allerdings sollen auch im Hanfpektin (Störmer)[11]) Pentosegruppen enthalten sein. Bei der

[1]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 191 [1898].
[2]) Lafar, Handb. d. techn. Mykol. **2**, 272.
[3]) Kolb, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **66**, 1024 [1868]. — Royle, The fibrous plants of India. London 1855. — Marmier, Le rouissage du lin, Miscellanées biolog. ded. au Prof. Giard, Paris 1899. S. 440; Botan. Centralbl. **83**, 90 [1900].
[4]) Störmer, Über die Wasserröste des Flachses. Diss. Leipzig-Jena 1904.
[5]) L. Hauman, Annales de l'Inst. Pasteur **16**, 379 [1902].
[6]) Behrens, Centralbl. f. Bakt. **10**, 524 [1903]. — Beijerinck u. v. Delden, Kon. Akad. v. Wetensch. de Amsterdam **12**, 673 [1903].
[7]) Kramer, Österr. landw. Centralbl. **1**, 117 [1891]. — Jensen, Centralbl. f. Bakt. [2] **6**, 646 [1900]. — Behrens, Centralbl. f. Bakt. **4**, 514 [1898].
[8]) A. Meyer, Flora **84**, 186 [1897].
[9]) Samoggia, Le Staz. sper. agr. ital. [5] **31**, 353 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, **II**, 1106.
[10]) Behrens, Centralbl. f. Bakt. **10**, 524 [1903].
[11]) Störmer, Über die Wasserröste des Flachses. Diss. Leipzig-Jena 1904.

Wasserrotte des Flachses soll ein Bacterium wirksam sein, das außer Pektinsubstanzen auch Dextrose und Stärke vergärt, aber Cellulose und Gummi arabicum nicht angreift, Zucker und Stärke werden aber nur bei Gegenwart von Pepton als Stickstoffquelle angegriffen, während Pektinsubstanzen auch mit Ammoniaksalzen als Stickstoffquelle verarbeitet werden konnten[1]). Nach Beijerinck und van Delden[2]) ist bei der Rouissage bleu und blanc ein der Art **Granulobakter** angehöriger Bacillus, *Granulobacter pectinovorum*, tätig, der die Pektose löst, ohne die Cellulosewand der Fasern zu beschädigen. Diese Auslaugung geschieht in der freien Natur durch *Bac. mesentericus vulgatus*, *Bac. subtilis* und *Granulobacter polymyxa*, und zwar durch die Wirkung des von ihnen ausgeschiedenen Enzyms **Pektosinase**, welche durch Hydrolyse die Pektose in Pektin und dieses in einfache Zuckerarten (Galaktose, Xylose, vielleicht auch Glucose und Arabinose) verwandelt. Die Pektosinase ist in Wasser sehr wenig löslich und wird daraus durch Alkohol ausgefällt. Die genannten Spaltprodukte werden dann vergoren. Die Pektose des Flachses bildet die Mittellamellensubstanz des primären Rindenparenchyms und die Wandsubstanz des Weichbastes und Cambiums. Das Enzym vergärt auch das Pektin aus dem Wurzelstock von Gentiana lutea bei Zusatz von Ammonsalzen, auch ohne Pepton. (Vielleicht enthielten aber die verwendeten Pektinpräparate ein wenig Eiweiß, welches dem Mikroorganismus als Stickstoffquelle diente.) Denn nach Störmer[3]) ist Stickstoff in Form von Eiweiß oder Albumosen auch bei Gegenwart von Pektin- oder Pektinsäurepräparaten zum Gedeihen des Bacteriums unbedingt notwendig. Auch einige Mucorineen (*Mucor stolonifer*, *Mucor hiemalis*) wurden zur Spaltung von Pektinkörpern tunlich erkannt, welche sie zu Galaktose und Pentosen verarbeiten, die dann zum Aufbau des Pilzkörpers verwendet werden. Die Zerstörung von Pektinstoffen spielt auch bei der Fäulnis von Obst, Kartoffeln, Rübe, eine große Rolle. Gewisse pektinzerstörende Bodenorganismen greifen zum Schaden des Landwirtes die Samen der Leguminosen (Erbsen, Lupinen, Bohnen usw.) an und zerstören sie durch Fäulnis[4]). Auch bei der Bereitung von Weizenstärke nach dem sog. Sauerverfahren (Hallesches Verfahren) spielt die Zerstörung von Pektinstoffen eine Rolle, wo die Zellwände des Weizenendosperms durch einen Gärungsvorgang aufgelöst werden, nachdem vorher ein Zerfall der Zellen durch Auflösung der Mittellamelle bewirkt wurde. Den Prozeß der Fäulnis zerlegt Winogradsky in eine **Pektingärung** oder **Bacillusfäule** und eine **Pektin- und Celluloselösung** oder **Amylobakterfäule.**

Bezüglich der Pektinkrankheit[5]) infolge anhaltender Trockenheit, bei welcher sich die Blattspreiten vom Blattstiel lösen, s. P. Sorauer[6]).

Physiologische Eigenschaften: Schon Mulder[7]) bezeichnete das Pektin als einen Bestandteil der Intercellularsubstanz, er hielt die letztere für Calciumpektat, Fremy nennt die Intercellularsubstanz Pektose, sie wird durch Alkalien in pektinsaure Salze, durch Kochen der Früchte und durch Säuren in Pektin verwandelt. Auch Mangin, welcher die Verbreitung der Pektinstoffe in den Pflanzen, ihr Vorkommen in den Pollenkörnern nachgewiesen hat, betrachtet die Intercellularsubstanz (primäre Membran oder Mittellamelle) als aus Calciumpektat bestehend. Die sekundäre Membran hält er für ein Gemisch von Cellulose und Pektinverbindungen, nur die tertiäre soll aus Cellulose bestehen. Von den beiden Pektinsubstanzen Pektose und Pektinsäure kommt nur die letztere in der Intercellularsubstanz vor. Da die Pektinsubstanzen bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure liefern, wären sie zu den „echten Schleimen" zu zählen, die Pektinmembranen reihen sich chemisch den Schleimmembranen an. Die Farbstoffe, welche zur Differentialdiagnose der Pektinsubstanzen empfohlen werden, liefern nur so lange gute Färbungen, als noch die Intercellularsubstanz unverändert ist, nämlich bei ganz jungen Früchten, nicht aber sobald die Pektinmetamorphose eingetreten ist. Die schönsten Färbungen liefern Neutralviolett 1 : 15000 und Rutheniumrot (Rutheniumsesquichlorid) 1 : 10000. Quellungsmittel (Alkalien), dann Jodschwefelsäure, Chlorzink-Jod verändern resp. färben nur die sekundäre Membran, lassen aber Pektin und Intercellularsubstanz fast ganz ungefärbt; Chromsäure 1 : 10 löst die sekundäre Membran allmählich, nur sehr lang-

---

[1]) Winogradsky, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 742 [1895].

[2]) Beijerinck u. v. Delden, Kon. Akad. v. Wetensch. de Amsterdam **12**, 673 [1903].

[3]) Störmer, Über die Wasserröste des Flachses. Diss. Leipzig-Jena 1904.

[4]) Hiltner, Arbeiten aus d. biol. Abt. f. Land- u. Forstwirtsch. am Kaiserl. Gesundheitsamt **3**, 1 [1902].

[5]) C. Sauvageau u. J. Perraud, Rev. de viticulture **1894**, 9.

[6]) P. Sorauer, Handb. d. Pflanzenkrankheiten. Berlin 1909. **1**, 284.

[7]) A. Tschirch, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **17**, 237 [1907].

sam aber die Pektinmembran und Intercellularsubstanz. Kupferoxydammoniak löst die Cellulosehaut, ganz wenig die Pektinmembran, gar nicht die Intercellularsubstanz.

Das beste Unterscheidungsmittel zwischen den beiden Membranen, der unveränderten Intercellularsubstanz und der in Pektinmetamorphose begriffenen, ist Zuckerlösung. Durch 35—65 proz. Rohrzuckerlösung (die Konzentration ist abhängig vom natürlichen Zuckergehalt der Objekte) löst sich nur die in Pektin übergeführte Membranpartie auf, die unveränderte Intercellularsubstanz und die sekundäre Membran bleiben ungelöst. Durch Zuziehung der Färbung mit Rutheniumrot, die nur mit der unveränderten Intercellularsubstanz gut eintritt, läßt sich Beginn und Verlauf der Pektinbildung genau verfolgen. Die Färbungen werden mit fortschreitender Pektinbildung immer blasser und nach ihrer Beendigung lösen sich die zwischen den Zellen liegenden, oft ziemlich dicken Zellwandschichten in Zuckerlösung. Die Reaktionen der unveränderten Intercellularsubstanz deuten jedenfalls auf nahe Verwandtschaft mit dem Pektin, manche darauf, daß ein Kohlehydrat aus der Gruppe der Hemicellulosen vorliegt. Es kann aber nicht entschieden werden, ob sie wirklich aus Calciumpektat besteht; Cellulose, verkorkte oder Schleimmembran ist sie jedenfalls nicht. In der Regel verharrt die Intercellularsubstanz in Ruhe, bei vielen Früchten aber macht sie die Pektinmetamorphose durch, sie verdickt sich und wird in heißer Zuckerlösung löslich. Diese Lösung gelatiniert beim Erkalten zu einer Gallerte, wahrscheinlich einer Verbindung von Zucker und Pektin, und füllt als hyaline Masse den ganzen Intercellularraum aus. Das gesamte Pektin geht also durch einen Umbildungsprozeß lediglich aus der ursprünglichen Intercellularsubstanz hervor. Biologisch bewirkt die Pektinbildung eine Auflockerung der Gewebe und bereitet den Zerfall der Frucht, also die Isolierung der Samen vor. Auch bei der Flachsröste dürfte eine Pektinisierung der Intercellularsubstanz unter dem Einfluß von Fermenten stattfinden. Durch Auskochen von Früchten, aus denen vorher der Zucker entfernt worden ist, entsteht kein Gelee, sondern ein Extrakt, der zum Eintrocknen gebracht werden kann, denn Pektin ist unlöslich in Wasser. Durch Zusatz von Zucker aber wird das Pektin herausgelöst und in Gelee übergeführt.

In der Zwischenzellsubstanz können also zwei Körper unterschieden werden: die normale Intercellularsubstanz, charakterisiert durch ihre Färbbarkeit mittels gewisser Farbstoffe, sowie die Unlöslichkeit in Zuckerlösung, und die sich nicht färbende, in Zucker lösliche eigentliche Pektinsubstanz, die aus der erstgenannten beim Reifen der Früchte entsteht. Ob die Intercellularsubstanz ein Calciumpektat ist oder nicht, ist unentschieden. Dieser Körper wird von Tschirch **Protopektin** genannt, um ihn als Muttersubstanz des Pektins zu charakterisieren. Eine Anzahl von Reaktionen gestattet die morphologisch als primäre Membran aufzufassende Intercellularsubstanz, die schon frühzeitig zum Pektin in Beziehung gebracht wurde und deren chemische Natur noch unaufgeklärt ist, von der sekundären Cellulose- und Schleimmembran, sowie von der verholzten Membran zu unterscheiden.

Das Pektin teilt mit den Gummi- und Schleimstoffen die Eigenschaft, sich mit Rutheniumrot nicht zu färben und teilt mit den Schleimen der Algen (z. B. Laminaria, Carrageen) das gleiche Vorkommen, denn auch diese kommen ausschließlich als Zwischenzellsubstanz vor. Das Protopektin der Intercellularsubstanz färbt sich mit Rutheniumrot. Jedenfalls gehört das Pektin zu den Kohlehydraten der Cellulosegruppe, nach den Produkten der Hydrolyse dürfen wir Araban- und Galaktoarabangruppen in ihm annehmen und es in die Nähe der Gummen stellen.

Nach Mangin soll die erste Lamelle einer entstehenden Zellwand aus Pektin oder Pektinaten bestehen. Der Gummifikationsprozeß einer embryonalen Zelle (W. Ruhland) besteht nun darin, daß unter dem Einflusse von Sauerstoff statt Pektin und Pektinate aus den zur Querwandbildung bestimmten Kohlehydraten die sauerstoffreicheren Gummisubstanzen werden. Speziell bei den Amygdaleen ist für die leichte Überführung der Pektine in Gummi die besonders lockere, gelatinöse Beschaffenheit der Primärlamelle der Zellwand (Intercellularsubstanz) maßgebend. Nach Grüß findet sich ebenso wie bei Acacia und Astragalus auch bei den Prunusarten im ruhenden Holze eine Hemicelluloselamelle als Membranverdickung, die bei der Färbung mit Fuchsin ungefärbt bleibt. Dies sei ein Galaktan, Araban oder ein Gemenge beider und werde beim Austreiben der Bäume durch diastatische Fermente in Hemicellulosegummen (Arabin-Galaktin) umgewandelt, welche entweder als solche auswandern oder durch weitere fermentative Tätigkeit in Zuckerarten verwandelt werden. In dem Holzkörper der kurzen einjährigen Äste von Prunus avium fehlen die Hemicelluloseschichten so gut wie ganz, dafür sind die Zellen der Mark- und Rindenstrahlen meist völlig vollgepfropft mit Hemicellulosegummi; diese Gewebe geben mit Alkalializarin schöne Violettfärbung. Reine Hemi-

cellulosegummen finden also im Stoffwechsel wieder Verwendung, sehr häufig werden sie aber, z. B. durch Oxydation, so verändert, daß sie als Exkrete gelten müssen. Die Gruppe COH im Zucker- oder Saccharokolloidmolekül nimmt Sauerstoff auf und geht in die Gruppe COOH über, wodurch Arabin- resp. Galaktinsäuren entstehen. Das diastatische Ferment dient dazu, die Hemicellulose oder deren Gummi zu lösen. Die Existenz der genannten Hemicellulose-schicht, welche nach Überführung in gummiartige Zwischenprodukte wieder in den Stoff-wechsel durch teilweise Aufspaltung einbezogen werden kann und so die Muttersubstanz des Exkretes darstellt, ebenso wie der kolloidalen Arabin-Galaktinsubstanz stellt Ruhland in Abrede.

Nach Mangin[1]) kommt dem Rutheniumrot die Eigenschaft zu, die ersten Entwicklungs-stadien gewisser Schleime auszufärben, ebenso die von Pektinstoffen abstammenden, aber nicht die von Cellulose- und Kalloseverflüssigungsprodukten sich ableitenden Gummiarten und Schleime. Nach Tobler[2]) ist diese Methode kein spezifisches Reagens auf Pektinstoffe. da auch Glykogen, Isolichenin usw. damit gefärbt werden; dagegen hat es sich als ausgezeichneter Gummifarbstoff bewährt, und Boresch[3]) sieht in der Färbbarkeit des Bromeliaceengummi mit Rutheniumrot eine Stütze dafür, daß es z. T. ein Umwandlungsprodukt von Pektin-stoffen sei.

Die Pektinverbindungen lassen sich nur in neutralem oder ganz schwach saurem Bade färben; außer den Pektinverbindungen färbt sich vielfach der plasmatische Inhalt, die ver-holzten, verkorkten und cutinisierten Membranen mit, so z. B. durch Safranin kirschrot, während die Pektinverbindungen orangegelb tingiert erscheinen, durch Methylenblau violettblau, während Plasma und verholzte Membran rein blau wird. Läßt man nach vollzogener Färbung eine schwache Säure (Essigsäure, Milchsäure) im Überschusse unter das Deckglas treten, so bleiben die plasmatischen Körper sowie die verholzten Membranen gefärbt, während die Pektinverbindungen sich entfärben. Ein Gemisch von 1 g krystallisiertem Naphthylenblau R und Säuregrün JEEE in 100 ccm Wasser färbt die Pektinverbindungen violett, alle übrigen in Betracht kommenden Verbindungen grün.

Mangin empfiehlt zu Färbung von Pektinverbindungen: Bismarckbraun, Malachit-grün, Methylenblau, Methylgrün, Safranin und Naphthylenblau. Godfrin: Neutralviolett; Bruno Schröder außerdem Dahlia, Auramin, Thionin, Rubin, Chrysoidin, Phenylenblau; Heinricher und Chalon auch Kongorot. Die besten Resultate ergeben Safranin, Methylen-blau, Naphthylenblau R, Methylgrün, Neutralviolett und ein Gemisch von Naphthylenblau und Säuregrün JEEE. Gute Färbungen treten aber nur ein, solange die Intercellularsubstanz unverändert ist. Sobald die Pektinmetamorphose eintritt, treten keine oder undeutliche Färbungen ein; die Farbstoffe können also zur Differentialdiagnose zwischen Intercellular-substanz und Pektin benutzt werden. Ähnlich wie die Intercellularsubstanz reagieren auch deren sog. „Auskleidungen" mit ihren Köpfchen und Stäbchen, doch stehen dieselben dem Pektin näher, sie färben sich um so weniger, je weiter in ihnen die Pektinmetamorphose vor-geschritten ist.

Mangin hält die genannten Färbungen für Pektinstoffe für charakteristisch, besonders aber das Ammoniak-Rutheniumsesquichlorür $Ru_2Cl_6 \cdot 4\,NH_4Cl$, welches jetzt meistens zum mikrochemischen Nachweis von Pektin benützt wird. Nach den Feststellungen von Tschirch scheint aber diese „spezifische Pektinreaktion" (s. die Einwände Toblers) nur der Mutter-substanz des Pektins, dem Protopektin der Intercellularsubstanz, nicht diesem selbst zuzu-kommen, während die sog. Auskleidungen vielleicht eine Zwischenstufe einnehmen. Die chemische Natur der morphologisch als primäre Membran aufzufassenden Intercellularsubstanz normaler Gewebe ist noch nicht aufgeklärt. Wir kennen nur eine Anzahl Reaktionen, die sie von der sekundären Cellulose- und von der Schleimmembran, sowie von der verholzten Membran unterscheiden. Die Leichtigkeit, mit der die Pektinverbindungen gallertartig werden, bedingt es, daß sie in der Bildung der Intercellularen und bei der Desorganisation der Ge-webe eine große Rolle spielen.

In der Mittellamelle liegt allem Anschein nach ein Calciumpektat vor. Wenn man Gewebs-schnitte mit einem Gemisch von $^1/_4$ HCl und $^3/_4$ Alkohol behandelt, wird der Kalk im $CaCl_2$ verwandelt und die Pektinsäure frei; durch Wasser, in dem sich die Pektinsäure nicht löst,

---

[1]) Mangin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 654 [1893]; Annales de Sc. nat. IX sér. Tome VIII, 177 [1908].

[2]) Tobler, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **23**, 182 [1906].

[3]) Boresch, Sitzungsber. d. Wiener Akad., I. Abt. **117**, 32 [1908].

kann die HCl ausgewaschen werden, die Pektinsäure selbst löst sich dann in einer Lösung von KOH, Soda, NH_4OH oder eines alkalischen Salzes und kann dann durch eine schwache Säure gefällt werden. Das Kalkpektat bildet die Mittellamellen, infolgedessen weichen nach dessen Entfernung die Zellen voneinander. Auch durch längeres Belassen der Schnitte in kalten Alkalilösungen oder in Kupferoxydammoniak kann die Auflösung des Kalkpektats und damit die Trennung der Zellen bewirkt werden, indem sich Doppelpektate bilden, welche in kaltem Wasser löslich und quellbar sind. Noch schneller vollzieht sich die Trennung durch kurze Einwirkung kochender 2—4 proz. Lauge. Nach solcher Trennung der Zellen enthalten die Zellwände noch diejenigen Pektinverbindungen, welche mit der Cellulose fest verbunden sind und als Pektose bezeichnet werden[1]). Diese Pektose ist in Kupferoxydammoniak unlöslich; die Löslichkeit kann aber durch vorhergehende Behandlung der Schnitte in kalter verdünnter HCl bewirkt werden. Sehr junge Gewebe enthalten noch sehr wenig Calciumpektat, dessen Menge aber später bedeutend zunimmt. Auch die sog. Auskleidungen der Intercellularen, welche von der Außenfläche der Zellen in diese in Form von Warzen, Stäbchen oder sonstigen Vorsprüngen hineinragen, bestehen aus Kalkpektat. Die Pektinsäure ist hauptsächlich in Form unlöslicher Pektate, als Calciumpektat in weichen, alten Geweben vertreten, wo sie in den äußeren Partien der Zellwände sich findet.

Die mit den Manginschen Farbstoffen färbbaren „Pektinstoffe" lassen sich für sich aus der Membran gewinnen, wenn man die Schnitte $^1/_2$ Stunde mit 2 proz. HCl behandelt, mit Wasser auswäscht, schließlich mit 2 proz. NaOH längere Zeit kocht; auch in Ammonoxalat sind die betreffenden Substanzen löslich. Die Pektinsäure ist unter Bildung von Doppelsalzen in Ammonoxalat-citrat-tartrat löslich; aus dem gleichen Verhalten der Membranskelette schließt Mangin, daß dieselben aus Pektinsäure bestehen.

E. Die Huminsubstanzen.[2])

Mit diesem Sammelnamen bezeichnet man die braunen bis schwarzen, amorphen, in chemischer Hinsicht noch sehr wenig erforschter Körper, welche Achard 1786 zuerst aus dem Torf und der Ackerkrume isolierte. Wenn abgestorbene Pflanzenteile bei Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff sich zersetzen, so sind die braunen, kolloidalen Zerfallsprodukte, eben die Humus- oder Huminsubstanzen, ein Gemenge von physikalisch und chemisch ähnlichen Substanzen, zu deren Trennung und Charakterisierung heute noch keine ausreichenden Mittel zu Gebote stehen.

Je nach der Natur des der Humifizierung anheimfallenden Pflanzenstoffes ist auch die Natur des entstehenden Humusproduktes verschieden, so liefern Kohlehydrate, Stärke, Zucker usw. natürlich stickstofffreie Huminsubstanzen, während stickstoff-, schwefel-, phosphorhaltige Stoffe des Pflanzenkörpers die genannten Elemente auch in die Humusstoffe übergehen lassen. Die Natur derselben hängt aber auch wesentlich von den Temperatur-, Druck-, Feuchtigkeitsverhältnissen, von der Anwesenheit größerer oder geringerer Luft- bzw. Sauerstoffquantitäten, schließlich von der Humifizierungsfähigkeit der einzelnen Pflanzenteile ab. Ebenso wie die natürlichen Huminsubstanzen zum großen Teil aus Eiweißstoffen, Zucker und anderen Kohlehydraten der abgestorbenen Pflanzenteile hervorgehen, so kann man auch künstlich aus diesen Materialien, besonders leicht in alkalischer Lösung, aber auch beim Kochen mit Säuren, dunkelgefärbte hochmolekulare Kondensationsprodukte unbekannter Konstitution erhalten, welche große Ähnlichkeit mit den natürlichen Huminsubstanzen aufweisen und von manchen für nahe verwandt oder identisch mit diesen gehalten werden, was freilich von anderen bestritten wird[3]).

Die Humifizierung der organischen Substanz ist stets mit einer relativen Zunahme des prozentischen Kohlenstoffgehaltes verbunden, während Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt abnehmen. War das der Humifizierung unterworfene Medium stickstoffhaltig, so reichert sich

[1]) Straßburger, Botan. Praktikum **1897**, 137.

[2]) E. Wollny, Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbilduugen. Heidelberg 1897. — A. Baumann, Untersuchungen über Humussäuren I (in den Mitteil. d. k. bayr. Moorkulturanstalt. Stuttgart 1909, Heft 3) enthält eine sehr vollständige historische Übersicht des einschlägigen Materials in kritischer Form, aus welcher die meisten Zitate geschöpft sind. — Panzer u. Hart, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 131, 347 [1901].

[3]) Eggertz, Chem. Centralbl. **1889**, 343. — Sostegni, Landw. Versuchsstationen **32**, 9 [1885]. — André, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 497 [1899]. — Snyder, Chem. Centralbl. **1898**, II, 935. — Miklauz, Zeitschr. f. Moorkultur u. Torfverwertung **6**, Heft 6 [1908].

auch der Stickstoff dabei an, was man früher auf eine Absorption von Ammoniak durch die Huminstoffe zurückführen zu müssen glaubte[1]).

Einteilung: Man kennt gegenwärtig 4 Gruppen von Humusstoffen[2]):

1. **Humine,** unlöslich in Alkalien und Alkohol. Man kann sie aus Kohlehydraten, aber auch durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien auf 200° aus Gerbstoffen und Phlobaphenen auch bei Luftabschluß herstellen. C = 62—66%, H = 3,7—4,6%; sie stellen vielleicht Zwischenprodukte der Huminsäurebildung dar.

2. **Huminsäuren,** leicht löslich in verdünnten Alkalien, aus den braunschwarzen Lösungen fällen Säuren voluminöse, in Alkohol unlösliche Flocken. Bildung ebenso wie bei 1 und aus den Huminen in der Kalischmelze.

3. **Hymatomelansäuren,** in Alkalien löslich, Säuren fällen Niederschläge, die anfangs leicht in Alkohol löslich sind, nach dem Trocknen aber unlöslich werden. In Wasser sind sie unlöslich, quellbar. H = 4,5%; C = 65,5%. Zusammensetzung $C_{26}H_{22}O_9$ oder $C_{26}H_{20}O_9$. Sie sind Säureanhydride. Aus Phlobaphenen oder Huminstoffen durch Oxydation bei der Kalischmelze.

4. **Wasserlösliche Humusstoffe** im Moorwasser usw. mit geringerem C-Gehalt als die vorigen, offenbar Produkte einer weniger weit vorgeschrittenen Humifizierung, den Ausgangssubstanzen noch näherstehend; beim Erhitzen werden sie denaturiert und verwandeln sich in kohlenstoffreichere Substanzen[3]).

Detmer[4]) unterscheidet unter den Humusstoffen den in alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen, nur quellenden, braun bis schwarz gefärbten Humus (Ulmin, Humin), der allmählich in Humussäuren übergeht, von den in reinem Wasser etwas löslichen Humussäuren, die wasserlösliche Alkalisalze bilden und aus ihren Lösungen durch Mineralsäuren wieder ausgefällt werden. Mull[5]) enthält die geringste, Rohhumus eine größere und Torf die größte Menge Humussäuren.

Mulder[6]) unterscheidet die organischen Bestandteile des Humus als Ulmin und Ulminsäure, welche die charakteristischen Bestandteile des braungefärbten Humus bilden und die bei Beginn der Zersetzung aus den organischen Substanzen, aber bei Luftabschluß entstehen. Humin und Huminsäure, die wesentlichsten Faktoren des schwarzen Humus, die Endprodukte der Humifikation, Bildung aus organischem Substrat bei Luftzutritt. Ferner die farblose Quellsäure (Krensäure) und die gelbe bis braune Quellsatzsäure (Apokrensäure), durch Oxydation aus Humin und Huminsäure entstehend.

Hermann[7]) unterscheidet 3 Hauptgruppen von Humuskörpern:

I. In Alkalien lösliche, durch Mineralsäuren fällbare Humussubstanzen.

a) Eigentliche Humussäuren nach dem Typus $C_{30}H_{30}O_{15}$; sie sind in Natronacetat unlöslich und werden durch alle Säuren, auch Essigsäure, in Freiheit gesetzt. Hierher gehören:

1. **Die Anitrohumussäure** (N-frei, aus Zucker).

2. **Die Zuckerhumussäure** (N-haltig, aus Zucker).

3. **Holzhumussäure** aus faulendem Holz durch Extraktion mit Alkalien und Fällen mit Säure.

4. **Metaholzhumussäure.** Beim Kochen der frischgefällten gallertigen Holzhumussäure mit Wasser; unterscheidet sich von der vorigen nur durch ihre pulverige Beschaffenheit.

b) Die Quellsatzsäuren, den vorigen ganz ähnlich, aber in Natronacetat löslich, wobei Essigsäure abgespalten wird, wie überhaupt Essigsäure von ihnen ausgetrieben wird. Sie enthalten prozentisch mehr Kohlenstoff, weniger Wasserstoff und Sauerstoff. Hierher gehören die Quellsatzsäuren von Berzelius.

1. **Torfsäure** (Torfsatzsäure). Hauptbestandteil von Torf und Ackererde. Torf wird mit Sodalösung behandelt, dann mit Essigsäure übersättigt und mit Kupferacetat gefällt,

---

[1]) Websky, Journ. f. prakt. Chemie **92**, 65 [1864]. — Fittbogen, Landw. Jahrb. **3**, 109 [1874]. — Kostytschew, Jahresber. über d. Fortschritte d. Agrikulturchemie **1892**, 107. — Hilgard u. Jaffa, Jahresber. über d. Fortschritte d. Agrikulturchemie **1895**, 71.

[2]) H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. Braunschweig 1908. I, S. 74.

[3]) Aschan, Journ. f. prakt. Chemie **77**, 172 [1908].

[4]) W. Detmer, Die naturwissenschaftlichen Grundlagen der landwirtschaftlichen Bodenkunde. 1876.

[5]) P. E. Müller, Die natürlichen Humusformen. Berlin 1887.

[6]) Mulder, Journ. f. prakt. Chemie **21**, 203, 321 [1840]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **36**, 243 [1840]; Chemie der Ackerkrume. Berlin 1861.

[7]) Hermann, Journ. f. prakt. Chemie **21**, 76 [1840]; **22**, 65 [1841]; **23**, 375 [1841]; **25**, 189 [1842]; **27**, 165 [1842].

der Niederschlag von torfsaurem Kupfer in NaOH gelöst, die Torfsäure mit HCl gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen feucht in Natronacetat gelöst, auf dem Wasserbad eingedampft, wodurch die Humussäure ungelöst bleibt; das torfsaure Natron mit Wasser ausgezogen, mit Cupriacetat gefällt, das torfsaure Kupferoxyd mit HCl zerlegt, wobei sich das Kupfer löst und die Torfsäure zurückbleibt.

2. **Die Ackersäure** (Ackersatzsäure).

3. **Porlaquellsatzsäure** (von Berzellius in der Porlaquelle gefunden).

II. Die in Wasser löslichen Humussubstanzen.

1. **Das Humusextrakt.** Wenn aus dem alkalischen Auszug eines Humusbodens die Humussäuren der Gruppe I und die Quellsäuren mit Essigsäure und Cupriacetat entfernt sind, bleibt ein Humuskörper in Lösung, der mit salpetersaurem Bleioxyd und Ammoniak ausgefällt einen kastanienbraunen, glänzenden, durchsichtigen Firnis darstellt, der einen zusammenziehenden, bitterlichen Geschmack besitzt, in 80 proz. Alkohol und Äther löslich ist und aus seinen, konz. wässerigen Lösungen durch verschiedene Salze und Säuren als braune schmierige, harzähnliche Masse abgeschieden wird. Mit Ätzkalk und Ätzbaryt entstehen schwer lösliche braune Verbindungen, ähnlich den analogen Humaten. Ammoniakalisches Kupfersulfat, aber nicht Kupferacetat, dagegen basisches Bleioxyd fällen das Humusextrakt zum Unterschied von den

2. **Quellsäuren.** (**Holzquellsäure,** aus Holzhumussäure, in überschüssigem Kali gelöst, durch Oxydation. **Torfquellsäure,** unter denselben Umständen aus Torfsäure. **Anitrokrensäure,** die zum Unterschied von den übrigen Quellsäuren keinen Stickstoff enthält.) Die Quellsäuren bleiben gelöst, wenn man den alkalischen Extrakt von quellsäurehaltigem Humus mit überschüssiger Essigsäure versetzt und dann Cupriacetat hinzufügt, fallen dagegen bei Sättigen dieser Lösung mit Ammoniak. Dadurch unterscheiden sich die Quellsäuren von den verschiedenen Huminarten und von dem Nitrolin, die von Alkalien nicht gelöst werden, ferner von den Humussäuren, die aus alkalischer Lösung durch Essigsäure gefällt werden, von den Quellsatzsäuren, die in Essigsäure löslich sind, aus der Essigsäurelösung durch Cupriacetat als quellsatzsaures Kupfer gefällt werden und auch vom Humusextrakt, das aus seiner Lösung nicht durch essigsaures Kupfer ausgeschieden wird, auch nicht nach Übersättigen mit Ammoniak.

Sowie die Quellsäuren aus den Humussäuren durch Oxydation entstehen, so gehen sie selbst durch weitere Oxydation in die entsprechenden Oxykrensäuren über, also in Humusoxykrensäure, Torfoxykrensäure, Anitroxykrensäure (Berzelius nennt die Quellsäure nach ihrer Oxydation Quellsatzsäure). Die Oxykrensäuren nehmen bei ihrer Bildung aus den Quellsäuren auch Stickstoff aus der Luft auf. Sie werden zum Unterschied von den Quellsäuren durch Blei- und Kupfersalze gefällt, auch wenn ein geringer Überschuß von Essigsäure vorhanden ist.

III. Unlösliche (unlöslich in Wasser und Alkalien) Humussubstanzen:

1. **Anitrohumin.**

2. **Nitrohumin,** ebenso wie das vorige von Berzelius und Mulder als Humin bezeichnet. Das Anitrohumin, aus Zucker darstellbar, ist stickstofffrei, das Nitrohumin des Bodens ist stickstoffhaltig.

3. **Nitrolin,** welches aus recht mürbem Holz entstehen soll.

Die Torfsäure nach Hermann ist mit der Huminsäure des Berzelius identisch, die Quellsatzsäure mit der Oxykrensäure. Anitrohumussäure und Zuckerhumussäure deckt sich mit Mulders Ulminsäure und Huminsäure. Diesen entspricht auch Sestinis Sacculminsäure.

Hoppe-Seyler[1]) scheidet die Huminsubstanzen nach ihrer Löslichkeit in Kalilauge und Alkohol in 3 Gruppen:

1. Weder in Alkohol noch in Kalilauge löslich, mit Alkali schleimige, schwer auszuwaschende Massen bildend, beim Schmelzen mit Ätzkali in Substanzen der beiden anderen Gruppen übergehend: Mulders Ulmin und Humin.

2. In Kalilauge selbst bei großer Verdünnung löslich, durch Säuren aus dieser Lösung als voluminöse, wasserreiche, in Alkohol unlösliche Niederschläge fällbar. Ein Teil der Gerbstoffrote (aus denen die Ulminsäure dargestellt wird) und der Humin- und Ulminsäuren.

3. In Kalilauge leicht löslich, nach dem Ausfällen und Auswaschen mit Wasser auch in Alkohol leicht löslich. Nach Verdampfen des Alkohols zu gallertigen, brüchigen Massen erstarrend, die bei Wasserbadwärme wieder schmelzen und nach dem Trocknen ihre Löslichkeit

---

[1]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 66 [1889].

in Alkohol einbüßen. Die Phlobaphene der Rinden, ein Teil der Humin- und Ulminsäuren und die Hymatomelansäuren, in die alle Substanzen der beiden anderen Gruppen durch die Kalischmelze übergehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Huminsubstanzen bestehen alle aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, enthalten meistens auch Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Aschensubstanzen. Eine sehr große Ähnlichkeit zeigen sie mit den aus Gerbstoffen hervorgehenden Phlobaphenen. Möglicherweise sind sie Anhydride von hochmolekularen zyklischen Polyoxysäuren; sie geben, wie viele Gerbstoffe und Phlobaphene, beim Schmelzen mit Kali, zuweilen schon in wässeriger Lösung, Protocatechusäure[1]). In welcher Weise der Stickstoff gebunden enthalten ist, ist noch nicht sicher festgestellt. Nach einigen soll er vom Eiweiß herrühren[2]), nach anderen in Form von Ammoniak[3]), nach Eggertz[4]) kann durch Salzsäure kein Ammoniak abgespalten werden, sondern der Stickstoffgehalt nimmt im Gegenteil bei wiederholten Fällungen zu, der Stickstoff liege also vielmehr in einer innigeren Verbindungsform vor. Sestini[5]) wieder fand, daß der Stickstoffgehalt der Humussubstanz von Torf bei Behandeln mit heißen Alkalien und nachherigem Fällen mit HCl immer mehr abnimmt, also keinen wesentlichen Bestandteil der Humussubstanz bilde. Nach Tacke[6]) ist der Stickstoff im Moorboden in einer Form enthalten, in welcher er nach dem Erhitzen wasserlöslich würde. Von Ollech[7]) zeigte, daß der Stickstoff überhaupt nicht vollständig dem Humus angehöre, sondern z. T. aus Chitin, Pilzmycelien usw. stamme. Nach Dojarenko[8]) ist der Stickstoff vornehmlich in Gestalt von widerstandsfähigen Amidosäuren gebunden, was übrigens von anderen bestritten wird[9]). Nach ihm beträgt der Gesamtstickstoff des Moorbodens 2,64—4,58%, wovon der Amidstickstoff 0,22—0,48%, der an Aminosäuren 1,01—2,34% und der Ammoniakstickstoff nur Spuren ausmacht.

Der Phosphor ist in phosphorsauren Salzen und in organischen Komplexen enthalten[10]); die organischen Phosphorsäureverbindungen enthalten bei gut zersetzter Moorerde 7,36% P_2O_5 und 4,36% N. Die organischen Phosphorverbindungen sind entweder aus Nuclein oder lecithinreichen Pflanzenresten oder durch direkte Vereinigung der Humusstoffe mit den in Wasser gelösten Phosphaten entstanden[11]).

Auch der Schwefel gehört zur Konstitution der organischen Substanz mancher Humuskörper, die aus Braunkohlen gewonnenen Huminsäuren enthalten bis zu 8,43% Schwefel[12]).

Nach F. Sestini[13]) enthalten die Huminsubstanzen anscheinend Alkylgruppen, wahrscheinlich Oxymethylgruppen. Bei der Oxydation und Nitrierung geht die schwarze Farbe der Huminsubstanzen in Rot über, später in Gelb. HNO_3, spez. Gew. 1,4, zerstört ihr Molekül stets. Neben anhydrischen oder ätherartigen Bindungen sind wahrscheinlich Ketogruppen, Hydroxyle und Alkyle, teils in offenen, teils in geschlossenen Ketten (Furan-Benzol- usw.) anzunehmen. Neben dem Benzolring soll übrigens auch ganz allgemein in natürlichen Huminsubstanzen der Tetrolfuranring auftreten[14]). Nach Michelet und Sebelien[15]) schwankt der C-Gehalt zwischen 38,73—60,34%, H = 3,83—7,98%, N = 0,5—4,01%, Pentosane 1,08—7,84%, Methylpentosane 1,52—3,66%, Methoxyl (nach Zeisel) 0,3—3,54%. Die

---

1) Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. **2**, 223.

2) Sievers, Landw. Versuchsstationen **24**, 58 [1880]. — Grouven, Frühlings Landw. Ztg. **1883**, 391. — Zuzuki, Bulletin Coll. of Agric. Tokyo **7**, 513 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 19, 1651.

3) Ritthausen, Frühlings Landw. Ztg. **1877**, 161.

4) Eggertz, Jahresber. über d. Fortschritte d. Agrikulturchemie **1890**, 132.

5) Sestini, Landw. Versuchsstationen **51**, 153 [1899].

6) Tacke, Jahresber. über d. Fortschritte d. Agrikulturchemie **1890**, 132.

7) v. Ollech, Über den Humus und seine Beziehungen zur Bodenfruchtbarkeit. Berlin 1890.

8) Dojarenko, Landw. Versuchsstationen **56**, 311 [1902].

9) André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 513 [1899].

10) Eggertz, Jahresber. über d. Fortschritte d. Agrikulturchemie **1889**, 47. — Van Bemmelen, Landw. Versuchsstationen **35**, 69 [1888]. — Tacke, Mitteil. d. Vereins z. Förderung d. Moorkultur im Deutschen Reiche **5**, 357 [1894]. — Schmöger, Landw. Jahrb. **25**, 1025 [1896]; **26**, 549 [1897]. — Nannes, Journ. f. Landw. **47**, 45 [1899].

11) Dumont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 186 [1906].

12) Karras, Inaug.-Diss. Halle. — Graefe, Braunkohle **16**, 242 [1906].

13) F. Sestini, L'Orosi **24**, 289 [1901]; Chem. Centralbl. **1902**, 183.

14) C. Montanari, Staz. sperim. agrar. ital. **37**, 815 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 20.

15) E. Michelet u. S. Sebelien, Chem.-Ztg. **30**, 356 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1627.

Resultate sind bei verschiedenen Substanzen und bei verschiedener Darstellungsweise sehr verschieden. In frischem Zustande scheint Holz weniger Methylpentosan als Pentosan zu enthalten, welches bei der Verwesung stark angegriffen wird; daraus läßt sich manchmal ein Rückschluß auf die Ursprungsprodukte der Huminsubstanzen ziehen[1]).

Nach Robertson, Irvine, Dobson[2]) enthalten die natürlichen Humussäuren nie mehr als 1,71—2,47% Oxyalkylgruppen, die künstlichen Humussäuren dagegen bis 6,74%. Die Huminsubstanzen der Torfwatte[3]), durch Behandeln mit 10proz. NaOH und Fällen mit HCl erhalten, bildeten schwarze, glänzende, hornartige, zu dunkelbraunem Pulver zerreibbare Blättchen von schwach aromatischem Geruch, in Wasser, Alkohol und gewissen Salzlösungen löslich. Durch freien Sauerstoff wurden sie bei 100° unter CO_2-Entwicklung angegriffen, worauf sie in Alkalien unlöslich wurden. Kalischmelze liefert Protocatechusäure, so daß also wohl ein Benzolkern der Lignocellulose erhalten geblieben ist. Auch Hydroxylgruppen müssen erhalten sein, da Acetylderivate und Thiocarbonate dargestellt wurden. Durch trockne Destillation, konz. H_2SO_4 usw. wird Essigsäure abgespalten. Halogene werden unter Bildung von wasserunlöslichen Verbindungen addiert. Mit Alkalien gehen sie leicht Verbindungen ein. Elementaranalyse liefert die Zahlen C = 57,4%, H = 3,1%, N = 1,3%, O = 38,2%.

Folgende, der oben zitierten Abhandlung von A. Baumann entnommene Tabelle zeigt die chemische Zusammensetzung und Formeln der Humusstoffe nach Hermann:

	In Prozenten			Chem. Formel	Bemerkungen
	C	H	N		
I. Indifferente Humuskörper					
1. Humusextrakt	57,6	4,56	4,50	$C_{32}H_{32}O_{14}N_2$	
II. Durch Mineralsäuren fällbare **Humussäuren**					
a) Auch durch Essigsäure fällbar					
1. Holzhumussäure	58,33	5,22	6,47	$C_{70}H_{70}O_{28}N_7$	
2. Metahumussäure	58,03	5,—	6,77	$C_{50}H_{50}O_{22}N_5$	
3. Zuckerhumussäure	57,48	4,76	6,98	$C_{30}H_{30}O_{12}N_3$	
4. Anitrohumussäure	57,48	4,76	—	$C_{30}H_{30}O_{15}$	Nach Malaguti
b) In Essigsäune lösliche **Satzsäuren**					
1. Anitrosatzsäure	nicht rein dargestellt			$C_{30}H_{24}O_{12}$	
2. Torfsatzsäure	63,10	4,31	7,73	$C_{30}H_{24}O_9N_3$	Torfsäure aus Torf
3. Ackersatzsäure	62,90	4,31	5,40	$C_{30}H_{24}O_6N_6$	
4. Porlasatzsäure	chem. Zusammensetz. unbekannt				
III. Durch Mineralsäuren nicht fällbare Säuren					
a) Durch Metallsalze in alkalischer Lösung fällbare **Quellsäuren**					
1. Humusquellsäure	53,11	4,47	6,60	$C_{18}H_{18}O_9N_2$	
2. Torfquellsäure	42,85	5,30	6,25	$C_{15}H_{24}O_{12}N_2$	
3. Anitrokrensäure	nicht rein erhalten			$C_{15}H_{24}O_{14}$	
b) Durch Metallsalze aus schwach mit Essigsäure übersauerten Flüssigkeiten fällbare **Quellsatzsäuren** oder **Oxykrensäuren**					
1. Torfoxykrensäure	61,07	2,43	11,60	$C_{12}H_6O_4N_2$	
2. Humusoxykrensäure	?	?	?	?	
3. Anitroxykrensäure	?	?	?	$C_{12}H_6O_6$ (?)	

[1]) H. v. Feilitzen u. Tollens, Journ. f. Landw. **46**, 17 [1898]. — Miklauz, Zeitschr. f. Moorkultur u. Torfverwertung **6**, 308 [1908]. — Sestini, Landw. Versuchsstationen **51**, 157 [1899].

[2]) R. A. Robertson, J. C. Irvine, M. E. Dobson, Bio-Chem. Journ. **2**, Nr. 10, 458 [1907].

[3]) Roger u. Vulquin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 1404 [1908].

Detmer[1]) gibt folgende elementare Zusammensetzung einiger Huminsubstanzen an:

	In Proz. d. aschefreien u. trocknen Substanz			
	C	H	O	N
Ulmin aus braunem Torf (Detmer)	52,14	7,03	40,19	0,64
Ulmin u. Ulminsäure aus Zucker, künstl. (Stein)	63,1	4,7	33,2	—
Ulminsäure aus Zucker (Mulder)	67,1	4,2	28,7	—
Ulminsäure aus alter Chinarinde (Hesse)	59,4	6,1	31,—	3,5
Humin u. Huminsäure aus Zucker (Mulder)	63,4—64,4	4.3	31,3—32,3	—
Humin aus schwarzem Torf (Detmer)	55,23	6,31	37,45	1,01
Huminsäure aus schwarzem Torf und Ackererde, Mittel (Detmer)	59,74	4,48	35,78	—
Huminsäure aus verschiedenen Garten- und Ackererden (Detmer)	56,3—57,9	4,4—5,1	32,4—36	3,3—3,6
Quellsäure aus Ackererde (Mulder)	44—44,7	5,4—5,5	46,6—48	1,9—3.9
Quellsatzsaures Ammoniak aus Ackererde (Mulder)	47,2—50,9	3,8—4,2	41,9—47,5	1,5—4,1
Cellulose und die daraus gewonnene	44,444	6,173	49,383	—
Humin und Huminsäure zum Vergleich (Detmer)	59,74	4,48	35,78	—
Eichenholz, frisch (Will und Meyer)[2])	50,6	6.—	43,4 (O + N)	
Dasselbe, hellbraun, vermodert (Will und Meyer)[2])	53,6	5,2	41,2 (O + N)	
Dasselbe, dunkelbraun, vermodert (Will und Meyer)[2])	56,2	4,9	38,9 (O + N)	

Da die Humusstoffe danach reicher an C sind als die Kohlehydrate, sieht sie Wollny[3]) als stark entwässerte Kohlehydrate an, eine Anschauung, welche darin eine Stütze findet, daß es möglich ist, aus Kohlehydraten durch stark wasserentziehende Säuren künstlich Substanzen herzustellen, welche den Humuskörpern sehr ähneln. Die Formeln für die Huminsubstanzen[4]) sind folgende nach

	Mulder	Stein
Ulmin	$C_{40}H_{32}O_{16}$	$C_{24}H_{16}O_8$
Humin	$C_{40}H_{30}O_{15}$	$C_{24}H_{18}O_9$
Ulminsäure	$C_{40}H_{28}O_{12}$	$C_{24}H_{12}O_6$
Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$	$C_{24}H_{14}O_7$

O. Boudouard[5]) teilt die Huminsubstanzen nach ihrer Zusammensetzung in vier Gruppen:

$$C_{18}H_{14}O_6,\ C_{18}H_{14}O_9,\ C_{18}H_{18}O_9,\ C_{18}H_{14}O_{11}.$$

Zuweilen kommt bei Huminsubstanzen Reduktionsvermögen vor. Es spricht aber nichts für Reinitzers[6]) Hypothese von der aldehydharzartigen Natur der Humusstoffe.

Darstellung und Bestimmung: Die Humusstoffe oder der indifferente Humus (Humin und Ulmin) sind in den verschiedensten Lösungsmitteln unlöslich, quellen in alkalischen Flüssigkeiten auf und besitzen keine hervortretenden chemischen Eigenschaften. Die Humussäuren dagegen sind in reinem Wasser und schwachen Säuren löslich, in salzhaltigem dagegen unlöslich. Mit Alkalien bilden sie in Wasser lösliche Verbindungen, und in der alkalischen Lösung bringen starke Mineralsäuren einen voluminösen Niederschlag hervor, der beim Trocknen bedeutend an Volumen verliert und braungefärbte, amorphe, in Wasser schwer lösliche Stücke bildet. Schwache Säuren, wie Kohlensäure und Borsäure, verursachen keine Fällung.

[1]) Detmer, Landw. Versuchsstationen **14** [1871]; zit. nach E. Wollny, Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildungen. Heidelberg 1897, S. 215.

[2]) Will u. Meyer, Archiv d. Pharmazie [2] **70**, 273 [1852].

[3]) E. Wollny, Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildungen. Heidelberg 1897, S. 216.

[4]) E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten. 3. Aufl. Braunschweig 1904. II, S. 1245.

[5]) O. Boudouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 986 [1908].

[6]) F. Reinitzer, Botan. Ztg. **58**, 59 [1900]; zit. nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten **2**, 1244.

Man behandelt die humose Masse mit verdünnter HCl, um derselben den Kalk zu entziehen, wäscht die Säure mit Wasser aus, extrahiert mit verdünntem Ammoniak, dampft die Lösung zur Trockne ein und fällt mit einer Mineralsäure die Humussäure. Der Humuskörper bildet nach dem Waschen und Trocknen ein tief dunkelbraunes bis schwarzes Pulver, welches noch immer Aschenbestandteile enthält, die selbst durch anhaltendes Kochen mit Mineralsäuren nicht vollständig entfernt, aber sehr bedeutend durch Wiederholen der Lösung in Alkalien und Fällen mit Mineralsäuren herabgedrückt werden[1]). Als Lösungsmittel werden mit Vorteil auch Soda und Lithiumcarbonat verwendet.

Zur Bestimmung der Huminsubstanz des Bodens dient das Verfahren von B. Tacke[2]), welches auf der Messung der durch die freie Humussäure aus fein verteiltem $CaCO_3$ entwickelten CO_2 beruht; die Humussäure wird dabei „neutralisiert". Ferner zur qualitativen Prüfung auf freie Huminsäuren, die Anwendung von Li_3PO_4, das mit Humaten freie Phosphorsäure und wasserlösliches huminsaures Lithium liefert; die Stärke der Färbung der wässerigen Lösung gibt ein Maß für die freien Huminsäuren[3]). Das Verfahren von Baumann und Gully[4]) beruht auf der Fähigkeit der Huminsäuren, aus Jodaten bei Gegenwart von JK äquivalente Mengen Jod freizumachen. Beim Verfahren von Bornträger[5]) wird eine Normallösung durch 1stündiges Kochen von 10 g Kasseler Braun, das 98% Huminsäure enthält, mit 3 g calcinierter Soda und 100 g H_2O. Filtrieren und Auffüllen auf 1000 ccm hergestellt. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,01 g Huminsäure. Dann löst man 20 g Chlorkalk in 1 l Wasser und filtriert. Versetzt man 10 ccm der Kasselerbraunlösung mit 3 ccm konz. HCl und titriert in der Kälte mit Chlorkalklösung, so wird mit wenigen Kubikzentimetern, welche man notiert, Entfärbung eintreten. Will man eine Substanz auf Huminsäuren untersuchen, kocht man genau gewogene 20 g derselben mit 3 g calcinierter Soda und 100 ccm Wasser eine Stunde, füllt auf 1000 ccm auf, filtriert und titriert 10 ccm dieser Lösung, 3 ccm konz. HCl mit Chlorkalk- (oder Eau-de-Javelle-) Lösung.

Auf maßanalytischem Wege mittels Chamäleon bestimmt Istscherekow den Huminsäuregehalt des Bodens[6]).

Vorkommen: Die Huminstoffe finden sich als Erzeugnisse chemischer und physiologischer Zersetzungsvorgänge[7]), als Erzeugnisse langsamer natürlicher Oxydationsprozesse[8]), als Abkömmlinge der Phlobaphene und Gerbstoffderivate absterbender Pflanzenteile[9]). Sie bilden sich aber auch bei andauerndem Kochen von Kohlehydraten[10]) und Eiweißstoffen[11]) mit Säuren. Ferner bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Pyrogallol, Protocatechusäure und ähnliche Stoffe, bei der Elektrolyse verdünnter Ammoniak- und Ätzkalilösungen mittels Retortenkohle[12]), bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Acetanhydrid entsteht eine braunschwarze Substanz der Zusammensetzung $C_7H_5O_2$ [13]); Chinon[14]) verwandelt sich ohne Mit-

---

[1]) Malkomesius u. Albert, Journ. f. prakt. Chemie **70**, 510 [1904].

[2]) B. Tacke, Chem.-Ztg. **21**, 174 [1897]. — K. van Daalen, Chem. Weekblad **3**, 611 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, 1458.

[3]) R. Albert, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 533 [1909].

[4]) Baumann u. Gully, Zeitschr. f. Forst- u. Landw. **1908**, 1.

[5]) Bornträger, Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 790 [1900].

[6]) W. Istscherekow, Journ. f. experim. Landw. **5**, 55 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, 559.

[7]) Kostytscheff, Annales agronom. **17**, 17 [1891].

[8]) Benni, Chem. Centralbl. **1897**, 31.

[9]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 66, 108 [1888]. — Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **12**, 190 [1819]. — Lefort, Zeitschr. f. Chemie. Neue Folge III, Nr. 10, 669 [1867]. — Liebermann u. Lettenmayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 408 [1874]. — Detmer, Landw. Versuchsstationen **14**, 267 [1871]. — Kamerling, Die deutsche Zuckerind. **28**, 1289 [1903]. — Robertson, Irvine u. Dobson, Bio-Chem. Journ. **2**, Nr. 10 [1907]. — Berzelius, Poggend. Annalen **29**, 3, 238 [1886]. — Gregory, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 365 [1842]. — Berthelot, Cot. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 433 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, 1281.

[10]) Sestini, Landw. Versuchsstationen **26**, 285 [1881]; **27**, 163 [1882]. — M. Conrad u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 439 [1885]; **19**, 2850 [1886]. — Grote u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 181 [1875]; **202**, 226 [1880]. — Berthelot u. André, Annales de Chim. et de Phys. [6] **26**, 364 [1892].

[11]) Hart, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 347 [1901]. — Panzer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 131 [1901]. — O. Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **39** [1897].

[12]) Millot, Bulletin de la Soc. chim. [2] **33**, 263 [1880].

[13]) Montanari, Staz. sperim. agrar. ital. **37**, 815 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, 20.

[14]) F. Sestini, L'Orosi **24**, 289 [1901]; Chem. Centralbl. **1902**, 183.

wirkung von Sauerstoff, bei gewöhnlicher Temperatur, im Dunkeln, in Kohlensäureatmosphäre zunächst in ein Additionsprodukt mit Wasser, das sich zwischen 15—95° in Hydrochinon und in eine schwarze humusartige Masse durch Einwirkung des freiwerdenden Sauerstoffs zersetzt.

Ulmin und **Humin.**[1]) Beim Erhitzen von Kohlehydraten mit Säuren entstehen zwei schwarze Körper, von denen der eine in Alkalien löslich, der andere unlöslich ist (Berzelius). Letzterer wurde Humin, ersterer Huminsäure genannt; sie sind isomer; beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht zuerst Huminsäure, welche sich bei weiterem Kochen in Humin verwandelt, bei langsamer Einwirkung der Säure bei niederer Temperatur entsteht nur Huminsäure.

Dem Humin des Berzelius entspricht das **Ulmin** Mulders vollkommen, ebenso wie der Huminsäure die Ulminsäure entspricht; beide, Ulmin und Ulminsäure, sollen die ersten Zersetzungsprodukte bei der Entstehung der Humuskörper sein, in der Natur finden sie sich in braunen, abgefallenen Blättern, in faulendem Holz, schlecht zersetztem Torf, neben den Huminsubstanzen; bei der Darstellung aus Zuckerlösungen scheiden sie sich innerhalb der Flüssigkeitsschicht ab, wo der Sauerstoff keinen Zutritt hat, während an der Oberfläche der kochenden Lösung Huminverbindungen gebildet werden. Beim Kochen an der Luft gehen die Ulminverbindungen durch Sauerstoffaufnahme in Huminverbindungen über. Nach der Trennung von den in Alkalien löslichen Humin(Ulmin-)säuren und Auswaschen mit Wasser gehen Humin und Ulmin bei erneutem Behandeln mit Alkali in Lösung, sie sind in Humin-(Ulmin-)säure übergegangen.

Sestini nennt die beim Kochen von Rohrzucker mit Schwefelsäure entstehenden Humussubstanzen **Sacculmin**[2]) und **Sacculminsäure.** Ersteres vermag Metalloxyde zu binden, Alkalien zähe festzuhalten und entsteht gleichzeitig mit der hydrolytischen Spaltung des Rohrzuckers in Dextrose und Lävulose, während die Sacculminsäure erst sekundär aus der Dextrose entsteht. Das Sacculmin enthält C = 65,5%, H = 4,8%, Asche = 0,75—3,4%; die Sacculminsäure C = 63,72%, H = 4,64%, Asche = 1,2—1,3%.

Ulmin und Humin zeigen zunächst feine ovale, blaß- bis rotgelbe Kügelchen, die allmählich durch Apposition wachsen und schließlich zu gitterartigen homogenen Plättchen verschmelzen; sie zeigen lebhafte Brownsche Molekularbewegung. Diese schwarzen Körnchen bilden sich aber nicht nur bei der künstlichen Abscheidung mit verdünnten Säuren, sondern sind auch in natürlichen Humusstoffen (Torf, Dopplerit, in Mark, Rinde, Markstrahlen, Cambium, in gerbstoffreichen Geweben) zu finden. Daneben tritt noch eine homogene, plättchenförmige Modifikation der Huminsubstanzen auf, die auch bei der Abscheidung mit konz. Säuren entsteht. Je nach der Menge, Konzentration und Temperatur der angewendeten Säure erhält man die sog. künstlichen Huminstoffe in sehr verschiedener Zusammensetzung. Der C-Gehalt schwankt zwischen 62,3—66,5%, H = 3,7—4,6%. Der Kohlenstoffgehalt wächst mit der Konzentration der Säure, die Löslichkeit in KOH nimmt gleichzeitig ab. Mit verdünnten Säuren erhält man vornehmlich die in KOH lösliche Huminsäure, mit konzentrierten fast nur das unlösliche Humin. Die Lävulose liefert nach Inversion des Rohrzuckers Humin, die Dextrose Huminsäure, doch dürfte es sich bei der Komplikation der einschlägigen Vorgänge sowohl bei Humin als bei der Huminsäure nicht um chemische Individuen, sondern um Gemenge handeln. Nach Berthelot und André[3]) soll der braune, fast unlösliche Niederschlag beim Behandeln von Zucker mit HCl nach dem Trocknen bei 120° lediglich als Anhydrid der Humussäure betrachtet werden, der beim Behandeln mit verdünnten Alkalien zum geringsten Teil in Lösung geht, während der weitaus größere Teil unter Bildung eines unlöslichen sauren Kalisalzes der Huminsäure zurückbleibt. Dies sei das Humin (Ulmin). Durch verdünnte HCl wird daraus das Anhydrid (C = 66,41%, H = 4,57%, Formel $C_{18}H_{14}O_6$, während der Säure die Formel $C_{18}H_{16}O_7$ zukommt) rückgebildet. Nach Sestini[4]) sind Ulmin und Sacculmin jedoch nicht als bloßes Gemisch von humussauren Kalisalzen zu betrachten. „Ulmin" und „Humin" sind vollkommen neutral, in Alkalien und Alkohol unlöslich, quellen in heißen Alkalien langsam zu schlüpfrigen Massen, wesentlich Alkalisalzen der Humin- und Ulminsäure (Hoppe-Seyler). Mit HCl destilliert liefern sie Furol in einer Menge, die 0,2—2,1% Pentosanen entspricht, die aber nicht wirklich darin enthalten sein müssen, da schon der Rohrzucker selbst mit HCl destilliert relativ

[1]) Berzelius, Lehrb. d. Chemie. 3. Aufl. 1839. 8. Bd. — Malaguti, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **17**, 52 [1836]. — Mulder, Chemie der Ackerkrume. I.

[2]) Sestini, Landw. Versuchsstationen **26**, 285 [1881]. — Früh, Über Torf und Dopplerit. Zürich 1883.

[3]) Berthelot u. André, Annales de Chim. et de Phys. [6] **26**, 364 [1892].

[4]) Sestini, Landw. Versuchsstationen **26**, 285 [1881].

viel Furol ergibt[1]). Nach Baumann ist das Humin nur die irreversible Modifikation der kolloidalen Humusstoffe, die man durch Entwässerung des Sols erhält und die man ebensogut durch Gefrieren, Trocknen der Gallerte, starke Säuren oder den elektrischen Strom herstellen kann.

Die Huminsäuren.[2])

Die grundlegenden Untersuchungen stammen von C. Sprengel[3]). Die Humussäuren bilden sich bei der Fäulnis und Verwesung der Pflanzen, künstlich kann man sie durch Behandlung von Holzfasern und Pflanzenresten mit Kalihydrat erzeugen. Zur Darstellung wird feinst pulverisierter, lufttrockner Torf zuerst 2 Stunden mit verdünnter HCl behandelt, filtriert und gewaschen, dann mit Ammoniaklösung mehrere Tage digeriert und die dunkelbraune ammoniakalische Lösung mit HCl gefällt. Der schwarzbraune Humussäureniederschlag wird dann in Soda gelöst und abermals mit HCl in der Kälte gefällt. Tacke[4]) verwendet statt dessen K_2CO_3, Ph. Malkomesius und R. Albert[5]) empfehlen Li_2CO_3, welches sich mit Humussäuren leicht umsetzt. Auch Braunkohlen enthalten 1—5% Humussäuren, deren Menge nach Oxydation bei 100° oder mittels HNO_3 sich vergrößert (Boudouard)[6]).

In feuchtem Zustand ist die Humussäure eine schwarzbraune, gelatinöse Masse, von der beim Trocknen nur 20% als unregelmäßige, glänzend schwarze Stücke mit muscheligem Bruch zurückbleiben. Solange die feuchte Huminsäure noch freie Säure nach ihrer Fällung enthält, ist sie in Wasser unlöslich, ihre Löslichkeit nimmt mit dem Aussüßen zu. Von siedendem Wasser sind 150—160 T. zur Lösung der feuchten Humussäure nötig, von eiskaltem 6500 T., aber die in heißem Wasser gelöste Säure scheidet sich beim Erkalten nicht aus. Durch Trocknen, Gefrieren oder Einwirken des elektrischen Stromes wird sie ihres Hydratwassers beraubt und dadurch in Wasser unlöslich; durch lange anhaltendes Kochen kann ein geringer Teil der unlöslichen Humussäure in Lösung gebracht werden. Durch alle Mineralsäuren außer Phosphorsäure, durch alle Salze der alkalischen Erden oder schwere Metalle außer Gold, durch pulverisierte Holzkohle und Filterpapier wird die in Wasser gelöste Humussäure als wasserhaltige Gallerte abgeschieden. Organische Säuren und Schwefelwasserstoff fällen sie nicht, färben aber die Lösungen dunkler.

Durch Jod, CO_2, Leim, Eiweiß, Stärke, Schleim, Gummi, Zucker wird sie nicht gefällt oder verändert. In Alkohol ist die feuchte Humussäure löslich, die trockne nur sehr schwer und unvollkommen. Blaues Lackmuspapier wird durch die feuchte Säure gerötet. Phosphorsaurer Kalk wird gelöst, mit Carbonaten ($CaCO_3$), Talk, Baryterde CO_2 entwickelt, dagegen vermag sie Seifenlösung nicht zu zerlegen. Sie bildet mit Basen eine Art Salze, Humate; die Alkalihumate sind löslich, die Humate sind aber keine konstant zusammengesetzten Körper, zeigen die Farbe und Ionenreaktion der betreffenden Metallsalze nicht, sondern sind alle braun oder schwarz und zeigen auch sonst nur die Eigenschaften der Humussäuren. Sie sind alle kolloid und zerfallen beim Trocknen oder Gefrieren in ihre Bestandteile. Van Bemmelen[7]) hat daher die Humate nicht als Salze, sondern als kolloidale Absorptionsverbindungen bezeichnet. Die Humussäuren verbinden sich, wie andere Kolloide, mit Basen und Säuren, solche Absorptionsverbindungen sind nun die Verbindungen mit Säuren ebenfalls. Die Humussäuren zeigen keine Leitfähigkeit für den elektrischen Strom. Die Humate der alkalischen Erden und schweren Metalle sind unlöslich; in freien Alkalien sind sie alle löslich, wie die Humussäure selbst. Merkwürdig ist die leichte Zersetzlichkeit der humussauren Magnesia und des humussauren Kalkes, die schon beim Verdunsten der Auflösungen dieser Salze bei Luftzutritt zerfallen. Dagegen ist das Verwandtschaftsverhältnis der Humussäure zur Tonerde, besonders aber zu Eisenoxyd, ein viel stärkeres. Die Metalle können in diesen Verbindungen nicht mehr durch die gewöhnlichen Ionenreaktionen nachgewiesen werden („Maskierung" der Metalle). Aus kieselsauren Salzen (Kali, Calcium, Magnesium) treibt wässerige Humussäure die Kieselsäure unter Bildung der entsprechenden Salze aus. Durch Goldlösung wird die Humussäure-

---

[1]) Sostegni u. Sestini, Landw. Versuchsstationen **51**, 153 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, 664; zit. nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten. S. 1245.

[2]) A. Baumann, Mitteil. d. k. bayr. Moorkulturanstalt **3**, 52 [1909].

[3]) C. Sprengel, Kastners Archiv f. d. ges. Naturlehre. Nürnberg 1826. **8**, 145.

[4]) Tacke, Chem.-Ztg. **21**, 174 [1897].

[5]) Malkomesius u. Albert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 509 [1904].

[6]) O. Boudouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 986 [1908].

[7]) Van Bemmelen, Landw. Versuchsstationen **35**, 83 [1888]; **37**, 349 [1890]. — Gorgeu, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 159 [1886]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 1134 [1890].

lösung noch in einer Verdünnung 1 : 10 000 schön purpurn gefärbt, während in humussaurem Kali oder Ammoniak Goldlösung keinen Niederschlag gibt. Goldchlorid ist also ein Reagens auf freie Humussäure.

Die Humussäuren sind als Kolloide anzusprechen, als Kolloiderscheinungen derselben haben außer den schon genannten noch zu gelten: die hohe Wasserkapazität der frisch gefällten Substanz, die Wiederauflöslichkeit nach dem Auswaschen (die Reversibilität), die Koagulation durch Säuren, Salze, Gefrieren, den elektrischen Strom, die Erzeugung von Bicarbonaten aus einfach kohlensauren Salzen, von Monophosphaten aus Di- und Triphosphaten, wie überhaupt die Abspaltung der freien Säure aus Metallsalzen; die Bildung schwer löslicher und schwer trennbarer Kolloidkörper mit anderen organischen und anorganischen Kolloiden wie Tonerde (Baumann).

Die sog. künstlichen Huminsäuren gehen aus den Zuckerarten, z. B. durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien hervor. 200 g Rohrzucker werden mit $^1/_2$ l 30 proz. HCl 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die entstandene schwarze Masse abfiltriert, gepulvert, mit heißem Wasser und dann mit 5 proz. Sodalösung (oder Salmiakgeist) extrahiert, im Extrakt mit einem geringen Überschuß konz. HCl die Humussäure gefällt, von welcher 12 g resultieren[1]). Die künstlichen Huminsäuren unterscheiden sich von den natürlichen durch den Mangel an Stickstoff und Asche. Die natürlichen Humussäuren enthalten auch stets geringere Mengen Kohlenstoff als die künstlichen und reichern sich erst durch Erhitzen mit Säuren an C an, liefern ferner bedeutend mehr Furol als die künstlichen, ihre Ammoniakverbindungen lösen sich nach dem Trocknen in Wasser.

Aber auch die künstlichen Humussäuren selbst sind voneinander je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Andererseits zeigen sich wieder zahlreiche Übereinstimmungen mit den Naturprodukten. Durch Säuren entstehen aus Kohlehydraten andere Substanzen als durch Alkalien, aus Eiweißkörpern andere als aus Kohlehydraten. Die Übereinstimmung der künstlichen und natürlichen Humussäuren liegt vornehmlich in ihrem physikalischen Zustand, indem beide Kolloide sind.

Nach Berzelius und Mulder kommen die Humussäuren in freiem Zustand nicht im Boden vor, überhaupt sollen die Humusstoffe des Bodens keine wirklichen Säuren sein, sondern erst durch Einwirkung von Alkalien dazu werden. Durch Alkalien läßt sich auch Ulmin in Ulminsäure, Humin in Huminsäure überführen.

Nach Detmer[2]) soll es nur eine in Alkalien lösliche und daraus durch Säuren fällbare Huminsäure geben, gleichviel, ob sie aus einem Naturprodukt gewonnen oder aus Zucker u. dgl. künstlich dargestellt worden ist. Ihre Zusammensetzung soll $C_{60}H_{54}O_{27}$ sein; der Stickstoff der natürlichen Humussäuren rührt von Verunreinigungen her und läßt sich auf ein Minimum herabdrücken. Leitet man Chlorgas in die wässerige Lösung der Humussäure, so wird ein weißer, harzähnlicher Körper abgeschieden.

Nach Conrad und Guthzeit würden die mit HCl aus Zucker dargestellten Humusstoffe ungefähr der Formel $C_{48}H_{34}O_{17}$, die mit H_2SO_4 dargestellten der Formel $C_{24}H_{18}O_9$ entsprechen. Nach Berthelot und André stellt, wie erwähnt, der braune unlösliche Niederschlag nach Kochen des Zuckers mit HCl ein Anhydrid der Humussäure dar und geht bei Einwirkung von Wasser langsam und unvollständig, mit Sicherheit dagegen durch Auflösen in Alkalien und Fällen mit HCl oder H_2SO_4 in die Humussäure über, indem durch die Säure das mit dem Alkali entstandene Salz zerlegt wird. Durch Einwirkung von Alkalien entsteht aus dem Anhydrid wenig des löslichen basischen und größtenteils das unlösliche saure Salz. Mit Kali und Natron soll die Humussäure drei Reihen von Salzen liefern, einbasische, in kaltem Wasser unlösliche, dreibasische, die an und für sich unlöslich, allmählich durch das Wasser zersetzt werden und Salze, die noch stärker basisch sind, mit überschüssigem Alkali entstehen und deren Zusammensetzung nicht ermittelt ist. Zur Darstellung des einbasischen Salzes werden 100 g des Anhydrids mit 2 l KOH von 10% unter Abhaltung des Sauerstoffs 4 Tage in Berührung gelassen, die darüberstehende Flüssigkeit abgezogen, durch H_2O ersetzt und durch wiederholtes Dekantieren der größte Teil des Alkali abgezogen, die unlösliche Substanz abfiltriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Das so gewonnene einbasische Salz stellt nach dem Trocknen bei 100° eine schwarze, glänzende, hornartige Masse dar, in Wasser so unlöslich, daß die Humussäure aus verdünnter KOH die Gesamtmenge des Kali unter Bildung dieses Salzes aufzunehmen vermag. In 500 g Wasser löst sich bei 1stündigem Kochen 0,7 g unter teilweiser Zersetzung. Zusammensetzung $C_{18}H_{15}KO_7 + H_2O$,

---

[1]) Robertson, Irvine u. Dobson, Bio-Chem. Journ. **2**, 464 [1907].

[2]) Detmer, Landw. Versuchsstationen **14** [1871].

welches Hydratwasser durch scharfes Trocknen abgegeben wird. Das Anhydrid liefert, mit Wasser zusammengebracht, allmählich eine Wärmemenge von 14,7 Cal. per Molekül. Bei der Vereinigung des freien Alkali mit dem Humussäureanhydrid wird für 1 Mol. Humussäurehydrat und 1 Äquivalent Kali 13,1 Cal. Wärme frei, viel weniger bei der Aufnahme von weiteren Äquivalenten Kali zur Bildung des dreibasischen Salzes. Das dreibasische Salz läßt sich nicht rein darstellen; es zersetzt sich beim Waschen mit Wasser unter Zurücklassung des einbasischen Salzes. Es entspricht der Formel $C_{18}H_{13}K_3O_7 + n\, H_2O$; beim Digerieren des Anhydrids durch 4 Tage mit kalter verdünnter KOH und Filtrieren befindet sich das unlösliche dreibasische Salz am Filter. Die analogen Erdalkalisalze können nicht dargestellt werden, von den alkalischen Erden hält die Humussäure viel mehr zurück, als der Zusammensetzung eines einbasischen Salzes entsprechen würde. Von Ammoniak vermag die Humussäure in der Kälte ungefähr $4\, NH_3$ entsprechend 20% ihres Gewichtes aufzunehmen, wovon beim Waschen mit Wasser der größte Teil in Lösung geht. Bei 100° entweicht im Wasserstoffstrom abermals Ammoniak, und der Rest stellt das Ammoniaksalz einer Amidosäure vor, die man rein als Niederschlag erhält, wenn man zur Lösung der Humussäure in Ammoniak HCl oder H_2SO_4 zusetzt. Ihre Zusammensetzung ist $C_{54}H_{47}NO_{19}$; sie soll durch Einwirkung eines Moleküls Ammoniak auf 3 Mol. Humussäure entstehen: $3\, C_{18}H_{16}O_7 + NH_3 = C_{54}H_{47}NO_{19} + 2\, H_2O$.

Humussäureanhydrid mit Ammoniak im Rohr bei 100° durch 2 Stunden erhitzt, liefert einen Körper mit einer größeren Menge Amidostickstoff. Nach Berthelot und André sind die Humussäuren, welche so leicht Anhydride bilden, in dieser Beziehung mit den γ-Oxysäuren vergleichbar, sie stimmen in ihrem Verhalten einerseits mit Säureanhydriden, andererseits mit Alkoholanhydriden überein. Sowohl bei künstlich aus Kohlehydraten dargestellten, als bei den aus Humusboden gewonnenen Humussäuren beobachtet man eine Gelbfärbung im Lichte unter gleichzeitiger Abgabe von CO_2; in alkalischer Lösung wird lebhaft Sauerstoff (aber kein freier Stickstoff) aus der Luft angezogen, in 24 Stunden ca. 1% des Gewichtes, entsprechend $^1/_3$ Atom Sauerstoff pro Molekül Humussäure, innerhalb eines Monats 2%, so daß die Säure, welche aus der braungefärbten Lösung durch verdünnte H_2SO_4 niedergeschlagen wird, nunmehr nach dem Trocknen nur 58,6% C enthält und der Formel $C_{18}H_{16}O_9$ entspricht. Ebenso wie die humussauren Alkalien unter Freisetzung der Humussäure von verdünnten Säuren zerlegt werden, so vermögen umgekehrt reine Humussäuren, sowohl natürliche[1]) als auch künstliche, Chlormetalle zu zersetzen. Dabei wurde von Torf mehr HCl in Freiheit gesetzt als von der reinen Humussäure, die verschiedenen Humuserden verhalten sich sehr verschieden. Aus konz. Salzlösungen wird von natürlicher Humussäure und von Torf ca. zwanzigmal, von Heideerden, die weniger als zur Hälfte aus organischer Substanz bestanden, zwölf- bzw. fünfmal mehr HCl ausgeschieden als von künstlichen Humussäuren. Natürlich werden Salze schwacher Säuren, namentlich die Phosphate, viel leichter und vollständiger zersetzt als Chloride, aber es zeigen Humusböden, welche das größte Zersetzungsvermögen für NaCl besitzen, auch die größte aufschließende Wirkung gegen Phosphate. Zusatz gewisser Salze hat auf die einschlägigen Verhältnisse großen Einfluß[2]).

Die Humussäure dürfte nach den Ergebnissen zahlreicher Untersuchungen[3]) keine einheitliche Substanz sein, sondern in den verchiedenen Humusböden, im Heidehumus, Moostorf, Bleisand, Ortstein verschiedene Stoffe säureartiger Natur vorliegen. Sostegni[4]) stellte aus zwei ziemlich zersetzten Torfproben durch Fällen des mit kochender NaOH gewonnenen Extraktes mit HCl, Wiederholen dieser Operation und Waschen mit Wasser eine Humussäure dar, welche durch Behandeln mit 85 proz. Alkohol in zwei ganz verschiedene Substanzen zerlegt werden konnte, in einen alkohollöslichen Anteil mit C = 62,94%, H = 5,07%, der beim Behandeln mit Cl von diesem 31,2% aufnahm, und einen unlöslichen Teil mit C = 57,65%, H = 4,89%, der 32,2% Cl absorbierte (die künstlichen Humussäuren nie mehr als 25% Cl).

Nach Miklauz ändern die Humussäuren aus Torf bei anhaltendem Kochen mit Säuren ihre Zusammensetzung, der C-Gehalt wird bedeutend höher, der H-Gehalt geringer. Das Auflösen einer in Alkohol unlöslichen Humussubstanz in Alkalien jeder Verdünnung hat stets die Bildung alkohollöslicher Humussubstanzen mit höherem C- und H-Gehalt zur Folge. Der alkoholunlösliche Teil wird dadurch derart verändert, daß jetzt ein großer Teil in Pyridin löslich wird, was er früher nicht war.

---

[1]) Eichhorn, Landw. Jahrb. **4**, 21 [1875]; **6**, 957 [1877].

[2]) M. Fleischer, Landw. Jahrb. **12**, 129 [1883]. — R. Kißling, Landw. Jahrb. **12**, 192 [1883]. — W. Heß, Landw. Jahrb. v. Thiel. Berlin 1891. Suppl. 519.

[3]) A. Mayer, Landw. Versuchsstationen **60**, 475 [1904].

[4]) Sostegni, Landw. Versuchsstationen **32**, 9 [1886].

Wird Torf zuvor mit HCl und Alkohol behandelt und dann wiederholt mit verdünnten Alkalien extrahiert, die alkalischen Lösungen dann mit Mineralsäuren gefällt, so zeigen die alkohollöslichen und die unlöslichen Anteile verschiedene chemische Zusammensetzung; die zuerst erhaltenen Humussäuren zeigen am wenigsten C und H, die am Schluß resultierenden am meisten. War der Torf vorher nicht mit HCl ausgekocht, so zeigen sich diese Unterschiede nicht, sie sind also auf die Wirkung der HCl zurückzuführen, und die aus Torf mittels Säuren und Alkalien dargestellten Humussäuren sind nach Baumann lediglich verschiedene Laboratoriumsprodukte, deren Zusammensetzung von den Versuchsbedingungen abhängt. Nach van Bemmelen sind die Humussäuren keine organischen Säuren, sie sind amorph, kolloidal, aus Pflanzenstoffen durch chemische Umsetzungen, Spaltungen, Wasserabspaltungen, Oxydationen entstanden, je nach Feuchtigkeit, Luftzutritt, Temperatur, Licht, in den verschiedensten chemischen Stadien als amorpher Komplex von Zersetzungsprodukten aus Kohlehydraten, Eiweißstoffen usw. Die von den verschiedensten Forschern studierten, vielfach so widerspruchsvollen Eigenschaften der Humussäuren werden von van Bemmelen und Baumann[1]) in überzeugender Weise nach den Grundsätzen der Kolloidchemie gedeutet und verständlich gemacht. Die Existenz freier Humussäuren im Hochmoor wird geleugnet. Die beobachtete Acidität des Bodens sei an noch unbekannte Stoffe geknüpft. Dagegen möchte R. Albert[2]) die Humussäuren trotzdem als echte Säuren angesprochen wissen[3]).

Mulders **Humin- und Ulminsäure.** Zusammensetzung: $C_{24}H_{24}O_{12}$ [4]); ihr Ba-Salz $C_{24}H_{22}BaO_{12}$ bildet eine braune Masse; sie soll[5]) nach Demel das Anhydrid der von ihm in Dopplerit gefundenen Säure $C_{24}H_{28}O_{14}$ bilden. Aus den alkalischen Lösungen von Torf, verfaulenden Vegetabilien, humosen Böden, durch Fällen mit einer Säure können beide hergestellt werden, ebenso durch Kochen von Zuckerlösungen mit verdünnten Säuren. Auch organische Säuren, selbst in großer Verdünnung, wirken in dieser Weise auf Rohrzucker ein. Dabei wird derselbe erst in Monosen und bei Luftzutritt in Humussäure und Ameisensäure, bei Luftabschluß nur in Humussäure verwandelt. Nach Malaguti werden 10 T. Rohrzucker in einem Gemisch von 1 T. konz. H_2SO_4 und 30 T. Wasser aufgelöst und gekocht. Nach $^3/_4$ Stunden bildet sich ein brauner Schaum, den man aufsammelt. Man verdünnt mit Wasser, filtriert und wäscht aus. Der Rückstand besteht aus Schuppen, welche Lackmus röten und von Alkalien aufgelöst werden, der Huminsäure und aus einem neutralen, in Alkali unlöslichen Pulver, dem Humin. Durch Fällen mit Säure kann die Huminsäure aus der alkalischen Lösung gefällt werden. Die in Wasser unlöslichen Flocken verwandeln sich beim Kochen mit Wasser in Humin. Durch langsame Einwirkung der Schwefelsäure auf Rohrzucker bei niederer Temperatur entsteht nur Huminsäure. Die Ulminsäure unterscheidet sich von der Huminsäure nur durch ihren Mehrgehalt an H_2O, Mindergehalt an C und durch ihre hellere Farbe. Beim Kochen mit Säure an der Luft geht sie in Huminsäure und durch weitere Oxydation in Quellsäure, schließlich in Quellsatzsäure über.

Sie bestehen aus mikroskopischen, homogenen Plättchen, nach dem Trocknen ein glänzendes, schokoladebraunes, leicht abfärbendes, glimmerartig irisierendes Pulver darstellend. In kaltem Wasser sind sie wenig, in heißem Wasser etwas besser, leicht in Ammoniumphosphat, kohlensauren Alkalien, Ammonoxalat, nicht aber in NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ löslich. Mit ammoniakalischer $CaCl_2$-Lösung entstehen in den gelösten Humussäuren Niederschläge, die in Wasser, in Ätzalkalien unlöslich, in verschiedenen Ammoniumsalzen dagegen löslich sind. Die Kalkfällungen werden von oxalsaurem und kohlensaurem Ammon, von Soda und Kalisulfat unter Bildung einer löslichen Verbindung der Humussubstanzen zersetzt; der Kalkhumus wird von phosphorsaurem Ammoniak mit brauner Farbe gelöst, ohne daß Kalk gefällt wird. Auch Seifenlösung und Chlorkalklösung in der Kälte lösen die Huminsäuren leicht, in der Wärme tritt heftige Gasentwicklung und Zerfall der Lösung in unterchlorigsauren Salzen ein, wobei sich CO_2, Ameisensäure, Oxalsäure, Chloroform und ein roter unbekannter Körper entwickelt[6]); dieselben Substanzen entstehen auch mit Oxydationsmitteln wie $KMnO_4$ [7]).

---

[1]) Van Bemmelen u. Baumann, Landw. Versuchsstationen **35**, 83 [1888]; **37**, 349 [1890].
[2]) R. Albert, Zeitschr. f. prakt. Geologie **17**, 528 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, 758.
[3]) Stremme, Zeitschr. f. prakt. Geologie **17**, 528 [1910].
[4]) Malaguti, Annales de Chim. et de Phys. [3] **54**, 407 [1858]. — Terreil, Bulletin de la Soc. chim. [2] **44**, 2 [1885].
[5]) Demel, Monatshefte f. Chemie **3**, 763 [1882].
[6]) Bartoli u. Papasogli, Gazzetta chimica ital. **15**, 446 [1885].
[7]) Faber u. Aschmann, Chem.-Ztg. **23**, 61 [1899].

Schmelzende Alkalien greifen erst bei 240—250° an und liefern Brenzcatechin, Protocatechusäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Palmitinsäure, Hymatomelansäure.

Die Huminsäure bildet verschiedene Alkalisalze, von denen einige in Wasser und in überschüssigem Alkali schwer löslich, andere in Wasser leicht löslich sind und darin aufgelöste Metall- und Erdalkalisalze ausfällen; die letzteren sind, an Huminsäure gebunden, ganz unlöslich. Die Alkalisalze sind z. T. dialysierbar[1]). In mäßiger Menge Kaninchen injiziert, werden sie rasch entfärbt und im Harn als Melanogene ausgeschieden[2]). Ammoniak wird von feuchter und von gelöster Huminsäure unter Bildung komplizierter Stickstoffverbindungen absorbiert[3]); dieselben sollen gewissen Melaninen gleichen, wie solche aus Eiweißstoffen bei Einwirkung von Säuren hervorgehen[4]), oder wie sie unter den Produkten von Mischungen aus Kohlehydraten und Mineralsäuren mit Ammoniak, Amiden oder Aminosäuren vorkommen[5]), bei der trocknen Destillation liefern sie kein Pyridin, selten Skatol, regelmäßig Pyrrolderivate.

Der Stickstoff der Huminsäure kann durch Erhitzen mit KOH nicht vollständig als Ammoniak ausgetrieben werden. Nach Detmer ist die Huminsäure aus Torf fast stickstofffrei, amorph, in heißem Wasser leichter löslich als in kaltem, sauer reagierend, zerlegt Carbonate und entspricht der Formel $C_{60}H_{54}O_{27}$. An Salzen wurde dargestellt: $C_{60}H_{46}O_{27} \cdot Ca_3(NH_4)_2$; $C_{60}H_{46}O_{27} \cdot Fe_2(NH_4)_2$; $C_{60}H_{46}O_{27} \cdot Ag_8$.

Die Huminsäure Thénards[6]) entspricht der Formel $C_{24}H_{10}O_{10}$; sie wurde durch 48stündiges Abkühlen der frischgefällten und gewaschenen Verbindung auf —12° bis —15°, Auftauen, Abfiltrieren und Waschen gereinigt.

Lefort[7]) stellte aus faulem Holz alter Ulmen-, Eichen-, Weidenbäume eine **Xylylsäure** $C_{24}H_{30}O_{17}$ dar, mit den Salzen $Ca \cdot C_{24}H_{28}O_{17}$ und $Ba \cdot C_{24}H_{28}O_{17}$. Von Liebermann und Lettenmayer[8]) wurde an einem faulenden Buchenholzstocke ein harziger, wasserlöslicher Körper gefunden, welcher aus Ammoniak-, Kali-, Natronsalzen einer Huminsäure bestand. Diese selbst war stickstofffrei, nach dem Trocknen unlöslich in Wasser, Eisessig, Alkohol, Äther, schwierig in Alkalien und zeigte C = 53,6%, H = 4,9%. Die Huminsäure aus Braunkohle Hoppe-Seylers[9]) entspricht der Zusammensetzung $C_{26}H_{22}O_{10}$ oder $C_{46}H_{46}O_{25}$, deren Ba-Salz $Ba \cdot C_{26}H_{22}O_{11}$. Die Huminsäure aus Dopplerit[10]) entspricht der Zusammensetzung $C_{24}H_{28}O_{14}$. Die Verbrennungswärme der aus Zucker gewonnenen Huminsäure $C_{18}H_{16}O_7$ von Berthelot und André[11]), die, wie erwähnt, schon bei gewöhnlicher Temperatur in das Anhydrid $C_{18}H_{14}O_6$ übergeht, ist 5962,3 Cal. per Grammolekül, die Bildungswärme 699,8 Cal., die Bildungswärme aus C, H und H_2O berechnet sich auf 628 Cal., so daß bei der zur Bildung der Huminstoffe führenden Kondensation und Deshydratation eine bedeutende Wärmemenge frei wird[12]). Mit konz. Alkalien liefert das Huminsäureanhydrid unter geringer Wärmeentwicklung die Verbindungen $C_{18}H_{13}K_3O_7 + xH_2O$ und $C_{18}H_{13}Na_3O_7 + xH_2O$, die unbeständig und wasserunlöslich sind. Bei nachhaltigem Waschen mit Wasser liefern sie die Verbindungen $C_{18}H_{15}KO_7 + H_2O$ und $C_{18}H_{15}NaO_7 + H_2O$; sie sind unlöslich, sehr beständig, entstehen auch aus dem Anhydrid mit verdünnten Alkalien unter starker Quellung und Entwicklung von 18 Cal. pro Molekül. An verdünnte Säuren geben sie alles Alkali ab. Die Salze der Erdalkalien sind unlöslich und sehr beständig. Die Humate neigen, ähnlich wie die Silicate, zur Bildung schwer löslicher Doppelverbindungen. Ammoniak erzeugt unter Substitution und Kondensation Derivate amidierter Säuren wie $C_{36}H_{33}NO_{13}$ und $C_{56}H_{47}NO_{19}$, die sich den natürlichen stickstoffhaltigen Huminsubstanzen nähern und

---

[1]) Dumont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 1051 [1897].

[2]) Kobert u. Helmann, Centralbl. f. inn. Medizin **23**, 41.

[3]) Udranzky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 42 [1887]. — Eggertz, Chem. Centralbl. **1889**, 343. — André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 414 [1898]. — Dojarenko, Landw. Versuchsstationen **56**, 311 [1902]. — Sestini, Chem. Centralbl. **1902**, 182.

[4]) Kobert, Chem. Centralbl. **1901**, 1201. — Hart, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 347 [1901].

[5]) Samuely, Chem. Centralbl. **1902**, II, 805.

[6]) Thénard, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie **1876**, 878.

[7]) Lefort, Zeitschr. f. Chemie. Neue Folge III, Nr. 10, 669 [1867].

[8]) Lettenmayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 408 [1874].

[9]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 108 [1888]. — Gawrilow, Zeitschr. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 59 [1883]. — Georgy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 365 [1842]. — Soubeiran, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie **1850**, 651. — Simon, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1875**, 822.

[10]) Mayer, Landw. Versuchsstationen **29**, 313 [1883].

[11]) Berthelot u. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 916, 1237 [1891]; **123**, 567 [1896].

[12]) E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten **2**, 1247.

auch verwandt sind mit den aus Rohrzucker und Lysin, ferner beim Abbau von Casein mit HCl entstehenden Huminstoffen. Beim Eintragen von 5 g Kasseler Braun, das zu 90% aus alkalischer Humussubstanz besteht, in 20 ccm konz. HNO_3 bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur entsteht auf Zusatz von Wasser ein dunkelbrauner, fast schwarzer Körper mit C = 55,5%, H = 4,5%, N = 3,8%, S = 0,9%, der beim Erhitzen mit Brom und Essigsäure im Rohr bei 100° ein hellbraunes Produkt mit 41—43% Brom liefert. Auch Humusboden reagiert mit HNO_3 unter Bildung von anscheinend Nitrogruppen[1]).

Huminsäure aus Zucker mit konz. HCl dargestellt[2]), $C_{18}H_{14}O_6$, liefert mit Wasser bei 100° geringe Mengen einer löslichen, ein lösliches Ba-Salz bildenden Säure vom Charakter der Alkoholsäuren oder Ketonalkohole, bei Destillation mit H_2O geringe Mengen einer flüchtigen Säure und einer Verbindung von acroleinartigem Geruch. Kein Furol.

Nach Rayman und Sulz[3]) bildet sich beim Erhitzen von Traubenzucker mit Wasser auf 140° etwas Humussubstanz $C_{24}H_{22}O_{11}$, ein Produkt der Deshydratation, bei 150° entsteht ein sauerstoffärmerer Humusstoff $C_{24}H_{20}O_9$, und bei 180° werden nach der Gleichung $4\,C_6H_{12}O_6 = C_{23}H_{18}O_8 + HCOOH + 14\,H_2O$ Ameisensäure und schwarze Humussubstanz abgespalten, deren wässerige Auszüge bei der Destillation noch mehr Ameisensäure und Furol liefern. Mit Phenol bildet der aus Zucker entstandene Humus eine harte, zähe, braunschwarze, harzartige Masse, welche eine Verbindung des Phenols mit Humusstoffen darstellt[4]).

Die **Hymatomelansäuren** $C_{26}H_{20}O_9$ oder $C_{26}H_{22}O_9$ (C = 65,59%, H = 4,5%) stellen eine braune, amorphe, hygroskopische Masse dar, die sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder gefällt wird; frisch abgeschieden ist sie leicht in Alkohol, wenig in Wasser, gar nicht in Äther löslich, in Wasser quellend, gallertartig, nach dem Trocknen wird sie unlöslich, ist eine braune, bei 100° schmelzende Masse. Sie ist als Säureanhydrid aufzufassen. Beim Erhitzen mit KOH auf 140° liefert sie Ameisensäure, Essigsäure, Protocatechusäure.

Hoppe-Seyler erhielt sie durch Einwirkung schmelzender Ätzalkalien auf verschiedene Pflanzenstoffe, Gerbstoffrote, Phlobaphene, Cellulose. Auch beim Schmelzen von Humin, Huminsäure, von Torf und Braunkohle mit Ätzkali.

Quellsäure (Krensäure) fand Berzelius zuerst in der Porlaquelle in Schweden, später in verschiedenen Eisenquellen, in dem roten Absatzschlamm, in Eisenocker, Sumpferz, Polierschiefer, Infusorienerde. Aus diesen Substanzen wird sie durch Kochen mit KOH dargestellt. Durch Übersättigen dieser Lösung mit Essigsäure und Hinzufügen von Kupferacetat fällt zuerst das braune unlösliche Kupfersalz der Quellsatzsäure, im Filtrat verbleibt nach Neutralisieren mit $(NH_4)_2CO_3$ das lichtgraugrüne quellsaure Kupfer, das dann mit H_2S vom Kupfer befreit werden kann. Die reine Quellsäure ist hart, rissig, in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löslich. Beim Eintrocknen wird die Wasserlösung zum zähen Sirup. Die Quellsäure ist geruchlos, in trocknem Zustand stechend und sauer, in konz. Lösung aber adstringierend schmeckend, während der verdünnten Lösung trotz stark saurer Reaktion gegen Lackmus jeder Geschmack fehlt. Mit Kieselsäure und Tonerde gibt sie unlösliche, durch die gewöhnlichen Reagenzien unzerlegbare Salze. Bei ihrer Behandlung muß sorgfältig der Sauerstoff abgehalten werden, da sie sich sonst sofort zu Quellsatzsäure oxydiert. Wenn man in eine Lösung von quellsaurem Alkali $CaCl_2$ einfließen läßt, so fällt das Kalksalz der Quellsäure in blaßgelben Flocken. Verfährt man in umgekehrter Reihenfolge, so bleibt das Kalksalz in Lösung. Die sauren Kalksalze sind in Wasser löslich, die basischen unlöslich.

Quellsatzsäure (Apokrensäure): Soll ebenfalls in verfaulenden Vegetabilien und im Boden, ebenso wie die vorige, ganz allgemein vorkommen. Darstellung s. d. v. In ihren Eigenschaften ist sie der Quellsäure sehr ähnlich, nur dunkel gefärbt und nur teilweise in Wasser und Alkohol löslich; sie schmeckt nicht sauer, sondern gerbstoffartig, rötet aber Lackmus. Aus ihrer wässerigen Lösung wird sie durch Mineralsäuren und durch NH_4Cl gefällt. Wie die Quellsäure zerlegt sie Acetate, nicht aber Carbonate. In neutralem Alkaliacetat ist sie löslich, dieses wird aber durch die in Freiheit gesetzte Essigsäure sauer. Beim Verdampfen der Essigsäure bleibt ein neutraler Rückstand. In essigsaurem Kalk oder Baryt ist sie un-

---

[1]) Malkomesius u. Albert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 509 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 288. — van Schermbeck, Journ. f. prakt. Chemie **76**, 183, 517 [1907].

[2]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 433 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1281.

[3]) Rayman u. Sulz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 481 [1896]; zit. nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 306.

[4]) Tollens, Chem.-Ztg. **11**, 77 [1887]; Chem. Centralbl. **1887**, 239. — Ihl, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **17**, 284 [1886]. — Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 572 [1900]. — Udranzky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 377 [1888].

löslich, indem wohl Essigsäure ausgetrieben, aber ein unlösliches, quellsaures bzw. quellsatzsaures Salz gebildet wird. Die quellsatzsauren Salze sind braun, die quellsauren gelblichweiß, die Alkalisalze ersterer in Alkohol leichter löslich. Löslich sind von beiden Säuren nur die Salze der Alkalien, der Magnesia und des Eisenoxyds. Die Lösung der Säuren in Ammoniak wird beim Abdampfen sauer, indem sich ein saures Ammonsalz bildet, obwohl im Rückstand noch viel Ammoniak enthalten ist.

Die quellsatzsauren Erden sind schwarzbraune Niederschläge, die beim Waschen gelb werden und sich auflösen. Der Rückstand nach Abdampfen der Flüssigkeit ist wieder braun, rissig, in Wasser löslich, ein Überschuß der Base liefert ganz unlösliche Salze.

Die Trennung und Reindarstellung der beiden Säuren geschieht folgendermaßen:

Die alkalische Lösung wird mit Essigsäure gesättigt und mit essigsaurem Kupferoxyd der braune Niederschlag von quellsatzsaurem Kupfer gefällt, im Filtrat ist das quellsaure Kupfer gelöst, welches mit $(NH_4)_2CO_3$ bei 50° gefällt wird. Dabei ist zu beachten, daß sich das quellsatzsaure Kupfer beim Auswaschen löst. Nach dem Waschen und Zerlegen mit H_2S muß die Mischung von Schwefelkupfer und Quellsäure 24 Stunden in verschlossenem Gefäß mit wenig Wasser stehen gelassen werden, um filtriert werden zu können. Das Waschen des Niederschlages muß rasch erfolgen, weil sich sonst beim Filtrieren lösliches saures, quellsaures Kupfer bildet. Ähnlich wird auch die Quellsatzsäure dargestellt.

Die Quellsäuren und Huminsäure zeigen auffallende Ähnlichkeit, ja Huminsäure scheint mit Quellsäure identisch zu sein. Mehrere Verschiedenheiten aber lassen doch die Unterscheidung der drei Säuren zu (Berzelius).

Als Berzelius einen verfaulten Eichenstamm untersuchte, konnte die darin enthaltene Huminsäure kaum von der Quellsatzsäure unterschieden werden. Durch Einwirkung von HNO_3 auf Kohle soll Quellsäure und Quellsatzsäure entstehen, aus allen Huminstoffen durch HNO_3 quellsatzsaures Ammoniak, aus dem durch Reduktionsmittel die Quellsäure dargestellt werden kann. Nach Eggertz sollen nur Quellsäure und Quellsatzsäure im Boden als selbständige Körper existieren, Humussäure und Ulminsäure aber Laboratoriumsprodukte sein. Die früher von Mulder beschriebene **Geinsäure** ist ein Gemenge verschiedener Substanzen.

Sestini[1]) bezeichnete die beim Kochen von Rohrzucker mit 3proz. Schwefelsäure entstehenden Humussubstanzen, die unter dem Mikroskop als kleine Kügelchen von $^1/_{500}$ bis $^4/_{500}$ mm Durchmesser erscheinen, als **Sacculmus**, der keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Verbindungen darstellt. Unmittelbar nach ihrer Entstehung lösen sich die Kügelchen nur wenig in Alkalien, sie bilden das **Sacculmin**, das Anhydrid der Sacculminsäure. Seine Zusammensetzung ist $C_{44}H_{38}O_{15}$. Mit Brom- und Chlorwasserstoffsäure liefert Cellulose ebenfalls Sacculmin[2]). Chlor und Brom führt es in dieselben Produkte über wie die Sacculminsäure. Kaliumchlorat und HCl verwandelt in Trichloroxysacchulmid $(C_{11}H_8Cl_3O_6)_n$. Das Sacculmin vermag Metalloxyde zu binden und Alkalien zähe festzuhalten. Es stammt direkt aus dem Rohrzucker. Es enthält C = 65,5%, H = 4,8%, Asche = 0,75—3,4% (vornehmlich K_2CO_3).

Die **sacchulmige Säure** soll in heißer KOH leicht löslich sein, sie ist nach Früh ein Gemisch von Ulmin- und Sacchulminsäure.

Die **Sacchulminsäure** entsteht beim Behandeln von Rohrzucker mit H_2SO_4 indirekt aus der entstandenen Dextrose. Durch längeres Erhitzen mit Säure wird das Sacculmin in die in Alkalien lösliche Sacculminsäure übergeführt. Sie entspricht der Ulmin- und Huminsäure Mulders. Sie entsteht nicht durch bloße Entwässerung von Kohlehydrat, sie entsteht nicht durch bloßes Abspalten von Zucker, sondern von Wasser und Ameisensäure (oder Formaldehyd) und geringen Mengen CO_2. Sie enthält C = 63,72%, H = 4,64%, Asche = 1,2—1,3%.

Beim Behandeln des Sacculmus mit kalter 5proz. Lösung von K_2CO_3 oder Na_2CO_3 schwillt derselbe stark auf, löst sich z. T. zu einer tiefbraunen Flüssigkeit; diese wird filtriert und mit HCl oder H_2SO_4 übersättigt, der flockige braune Niederschlag gründlich gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. (Beim Trocknen bei 100° verringert sie ihre Löslichkeit in Alkohol, erleidet überhaupt Veränderungen.) Sie stellt eine schwarze, glänzende Masse dar, löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol von 90%, gar nicht in Äther. Ihre alkoholische Lösung ist granatrot mit braunem Reflex, reagiert gegen Lackmus sauer. Zusammensetzung $C_{14}H_{40}O_{16}$ oder $C_{11}H_{10}O_4$. Mit Chlor bei Gegenwart von Wasser liefert sie Dichloroxysacculmid, mit Bromwasser Sesquibromoxysacculmid.

---

[1]) Sestini, Landw. Versuchsstationen **26**, 285 [1881]; **27**, 163 [1882].
[2]) Gostling, Chem.-Ztg. **27**, 102 [1903].

Dichloroxysacculmid $(C_{11}H_8Cl_2O_6)_x$, bei mehrtägigem Einleiten von Cl in die wässerige Emulsion. Gelbe Flocken, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Essigsäure, Sodalösung. Scheidet sich aus Essigsäure in Krystallen vom Schmelzp. 175° ab. Beim Kochen mit Wasser wird HCl abgespalten. Mit KOH entsteht

Oxysacculminsäure $(C_{11}H_8O_6)_x$, das aus der alkalischen Lösung mit H_2SO_4 niedergeschlagen wird. Löst sich in reinem Wasser, die wässerige Lösung gibt mit $CuSO_4$ einen braunen, flockigen Niederschlag $CuC_{44}H_{30}O_{24}$.

Sesquibromoxysacculmid $C_{22}H_{18}Br_6O_{22}$. Blaßorangegelbes, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Äther, löslich in kochendem Alkohol und Soda. Mit KOH gekocht geht es in Oxysacculminsäure über; zersetzt sich bei 100°.

Humate $Ba(C_{11}H_9O_4)_2 \cdot H_2O$. Beim Fällen der alkoholischen Sacculminsäurelösung mit Barytwasser; durch $AgNO_3$ entsteht aus der alkoholischen Lösung der Sacculminsäure das gleichfalls braune $Ag \cdot C_{44}H_{39}O_{16}$; aus der alkalischen Lösung $C_{44}H_{36}Ag_4O_{16}$. Die Alkaliverbindungen finden sich in manchen Zuckermelassen bis zu 1%, sie machen Lösungen zähflüssig und schäumend[1]).

Bei der Einwirkung von Säuren einerseits, von Alkalien andererseits auf Kohlehydrate spielen sich ganz verschiedene Prozesse ab, und die aus beiden Vorgängen resultierenden Huminsäuren sind verschieden (Grote und Tollens). In den sauren Abkochungen treten Ameisensäure und Lävulinsäure auf, in den alkalischen eine amorphe, säureartige Substanz, die **Glucinsäure**, ferner die **Saccharumsäure** und **Melassinsäure**.

Glucinsäure (Glycinsäure). Beim Behandeln von Glykose mit Kalk oder Barytwasser[2]), beim Kochen von Gerbsäure mit Baryt[2]). Honigartige Masse. Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (Reichardt), $C_{16}H_{24}O_{12}$ (Mulder), $C_{16}H_{26}O_{13}$ (Kawalier), $C_{12}H_{18}O_9$ (Dubrunfaut). In Wasser und Alkohol löslich, zerfällt beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Ameisensäure, Essigsäure, Apoglycinsäure. Mit starken Säuren gekocht geht sie in Huminsäure über. Mit Eisenoxyd und verdünnten Säuren entsteht eine blauviolette Färbung, in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine dunkelviolette Farbe[3]).

Sie ist eine dreibasische Säure, bildet einen bitteren, unbeständigen Sirup und ist in der Rohrzuckermelasse zu 7% enthalten[4]). Beim Vermischen verdünnter Lösungen von Glykose und KOH entstehen bei 80° rasch, langsam in der Kälte unter Sauerstoffabsorption, Wärmeentwicklung, Gelb- und Braunfärbung die Salze der Glycinsäure neben jenen der Saccharumsäure. Die Alkalisalze sind mit braunroter Farbe löslich, reduzieren Kupferlösung nur schwach, geben die Reaktion mit Eisenoxyd und werden von CO_2 zerlegt[5]). $Na_3C_{24}H_{33}O_{20} + 4\ H_2O$ (?). Durch Einwirkung von Kalkhydrat auf Glykose färbt sich die Flüssigkeit braun, und es fällt ein basisches Kalksalz der Glycinsäure, während das neutrale gelöst bleibt. In der Mutterlauge der Glycinsäure fand Péligot[6]) das Saccharin $C_6H_{10}O_5$, das Lacton der Saccharinsäure. Die Erdalkalisalze sind gelb, werden durch Bleiessig, Quecksilbernitrat gefällt, von $AgNO_3$ nur in alkoholischer Lösung. $Ca_3C_{24}H_{30}O_{18} + H_2O(CaC_{24}H_{32}O_{19} + 5\ H_2O)$; $Ba_3C_{24}H_{32}O_{21} + 6\ H_2O$ reduzieren so stark wie Traubenzucker. Das Ca-Salz beginnt, auf dem Wasserbade erwärmt, bei 85° stark zu schäumen, entwickelt CO_2, Essigsäure, übelriechende Gase, wird stark sauer und dunkel. Dagegen ist die freie Glycinsäure gegen verdünnte Säuren unterhalb 70° beständig[7]), zerfällt erst oberhalb dieser Temperatur unter Aufschäumen. Nach Winter[8]) ist die Glycinsäure mit jener Verbindung identisch, die man bei vorsichtigem Erwärmen 1 proz. Invertzuckerlösungen mit Kalkhydrat bei 66,5—82° unter plötzlicher Abscheidung als weißes, voluminöses, basisches Kalksalz erhält, welches schleimig, nicht filtrierbar ist, sich bei weiterem

---

[1]) Diguet u. Beaudet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **5**, 639 [1896].

[2]) Péligot, Annalen d. Chemie **30**, 75 [1839]. — Mulder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **36**, 259 [1840]. — Reichardt, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie **1870**, 844. — Kawalier, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie **1858**, 257.

[3]) Mendes, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **24**, 420 [1874].

[4]) Kuthe, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 738 [1881]. — Prinsen-Geerlings, Chem.-Ztg. **16**, Ref. 280 [1892].

[5]) Bodenbender, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **4**, 305 [1866].

[6]) Péligot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **89**, 918 [1879]; **90**, 1141 [1880]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 361 [1883].

[7]) Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 612 [1894]. — Claasen, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 613 [1894].

[8]) Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 1049 [1894]; Chem.-Ztg. **18**, Ref. 291 [1894].

Erhitzen löst und sich an der Luft unter Bräunung zersetzt. Durch wiederholtes Dekantieren und Stehenlassen mit Kalkwasser bei Luftabschluß gewinnt man es als amorphe, weiße Masse, durch Zerlegen mit H_2SO_4 und Extraktion mit Äther die freie Säure in zerfließlichen Nadeln, die sich beim Stehen über Schwefelsäure verflüssigen, dann in rohrzuckerähnlichen Krystallen abscheiden, schließlich unter Entwicklung von CO_2 unter Bräunung zerfallen. In Alkohol, Äther (?), Chloroform, Wasser ist sie löslich, reduziert bei gewöhnlicher Temperatur und zerfällt beim Erwärmen unter Aufschäumen.

Salze der Glucinsäure: $Pb_3C_{12}H_{16}O_{12}$; $Pb_3C_{24}H_{30}O_{18} \cdot 3\,PbO$; $Al_2C_{24}H_{32}O_{21} + 3\,H_2O$: $Fe_3C_{24}H_{32}O_{21} + 6\,H_2O$.

Apoglycinsäure. Beim Kochen von Glycinsäure mit Wasser oder verdünnten Säuren[1]). Ist einbasisch, meist braune Flocken in Wasser löslich, Äther und abs. Alkohol unlöslich. Soll auch mikrokrystallinisch dargestellt sein[2]). Reduziert nicht, gibt mit Alkalien blutrote Lösung, mit $BaCO_3$, $SrCO_3$ fast unlösliche (Wasser) Salze, mit Blei- und Silbersalzen gallertige, braune Fällungen. $PbC_{18}H_{16}O_9$; $Ag_2C_{18}H_{18}O_{10}$; $CaC_{18}H_{18}O_{10}$. Findet sich in der Zuckermelasse[3]). Zusammensetzung: $C_9H_{10}O_5(C_{18}H_{22}O_{11}$, $C_{18}H_{20}O_{10}$, $C_{18}H_{18}O_9)$ (?). HNO_3 oxydiert zu Oxalsäure.

Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ (?). Mikrokrystallinische Masse (Drenckmann[2]) oder gelbbraunes[4]), zusammenziehendes Pulver, reduzierend, Wasser, Alkohol leicht löslich, unlöslich in Äther, zerfällt bei längerem Stehen unter Bildung von Humussubstanz. Entsteht beim Kochen von Glykose mit Barytwasser, wobei Glycinsäure gelöst bleibt, während saccharumsaurer Baryt sich niederschlägt. Die Formeln der Salze $BaC_{14}H_{16}O_{11} = BaC_{14}H_{12}O_9 + 2\,H_2O$; $BaC_7H_6O_5 + 3\,H_2O$; $Pb_2C_{14}H_{12}O_{10} + H_2O$; $Pb_3C_{14}H_{12}O_{11}$; $CuC_7H_6O_5 + 2\,H_2O$ sind ebenso unsicher wie die der vorigen.

Cannasäure $C_{14}H_{16}O_{13} + H_2O$, in der Rohrzuckermelasse, der vorigen verwandt (identisch?)[5]). Durchscheinende Blättchen, oder längliche Prismen, Schmelzp. 175°, undeutlich krystallisiert, löst sich in Wasser, Alkohol, Äther, nicht in Chloroform, dunkelt in wässeriger Lösung stark nach. Dreht die Polarisationsebene nicht und zeigt kein Reduktionsvermögen. Sie ist sechsbasisch, gibt ihr Krystallwasser bei 110° ab, die Salze sind fast alle in Alkohol, das Ba-, Pb-, Fe-, Al-Salz in Wasser unlöslich. $Na_6C_{14}H_{10}O_{13}$; $Ca_3C_{14}H_{10}O_{13}$; $Ba_3C_{14}H_{10}O_{13}$ sind weiße, amorphe, nicht hygroskopische Flocken, die zu sprödem, zerreiblichem Pulver eintrocknen. $CuC_{14}H_{14}O_{13}$, beim Kochen der Säure mit Kupfercarbonat als längliche, blaugrüne Täfelchen; $Cu_3C_{14}H_{10}O_{13} + 8\,H_2O$ mit frischgefälltem Kupferoxyd beim Kochen der Säure, große Platten, die im Exsiccator 7 Mol. H_2O, bei 110° auch das achte abgeben. $Cu_2H_{14}H_{12}O_{13}$, aus der erkaltenden Lösung dieses Salzes. Lange lichtblaue, bei 110° moosgrüne, hygroskopische Nadeln. $Ag_6C_{14}H_{10}C_{13}$, weiße, im Licht zersetzliche Flocken, die beim Erwärmen explodieren.

Die Cannasäure läßt sich aus reiner Glykose oder Invertzucker nicht gewinnen und dürfte mit Saccharumsäure und auch mit der durch Kochen mit Barytwasser fällbaren Säure, die sich in den Mutterlaugen der Glycinsäure findet, nicht identisch sein. Invertzuckerlösung gibt bei andauerndem Kochen mit verdünnten Alkalien hauptsächlich Glycinsäure und Cannasäure, und zwar um so mehr von letzterer, je niedriger Konzentration, Alkalität und Temperatur. Konz. Alkali liefert neben Glycinsäure und Milchsäure viel Saccharumsäure (deren Ba-Salz nach Reichardt leicht löslich ist); überschüssiger Kalk oder Baryt gibt Glycinsäure, Saccharinsäure und Cannasäure (deren Ba-Salz unlöslich ist), aber keine Milchsäure.

Melassinsäure[6]) $C_6H_6O_3$ (?). Beim Erwärmen von bei 100° geschmolzener Glykose mit einer heiß gesättigten Barythydratlösung. Lösen des Reaktionsproduktes in Wasser und Fällen mit einer Säure neben Glycinsäure. Findet sich in manchen Rübenmelassen und im Safte zersetzten Zuckerrohres[7]). Schwarze, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Flocken.

---

[1]) Mulder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **36**, 259 [1840]. — Prinsen-Geerlings, Zeitschr. d. Vereinsd. d. Zuckerind. **44**, 298 [1894]; Chem.-Ztg. **17**, Ref. 299 [1893].

[2]) Drenckmann, Die deutsche Zuckerind. **21**, 24 [1896].

[3]) Krocker, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **1**, 477 [1851]. — Margueritte, Journ. de fabr. de sucre **10**, 20 [1869]. — Kuthe, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 738 [1881].

[4]) Reichardt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **20**, 529 [1870].

[5]) Winter, The Sugar Cane **23**, 217 [1891].

[6]) Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 157 [1848].

[7]) Andrlik u. Panek, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **19**, 502 [1894 95]. — Deghuée, Chem.-Ztg. **17**, Ref. 185 [1893].

Beim Erhitzen von Holzfasern mit $1^1/_2$ T. KOH auf 360° erhielt Péligot[1]) eine braungelbe Huminsäure, C = 65,8—67,6%, H = 6,25%. Gleiche Teile Holzfaser und KOH ergeben eine schwarze Huminsäure C = 71,5—72,3%, H = 5,8—6,2%. Bei der Elektrolyse von 5proz. Ammoniak mit Elektroden aus Retortenkohle, die mit Chlor gereinigt war, resultierte eine Huminsäure mit C = 54,8%, H = 4%, N = 12,4%. Löst sich frisch gefällt leicht in Alkalien, in viel Wasser, aber nicht in Alkohol. Nach dem Trocknen bei 150° wird sie in Wasser völlig unlöslich. Beim Kochen mit KOH wird der Stickstoff nicht als Ammoniak abgegeben, Schmelzen mit KOH liefert KCN. Bei der Elektrolyse verdünnter KOH mit Kohleelektroden entsteht eine stickstofffreie Huminsäure.

Bei fast allen diesen Reaktionen muß Luft vorhanden sein, wenn sich Humusstoffe bilden sollen. Dagegen werden bei Vorhandensein überschüssigen oder aktiven Sauerstoffs (ständiger Luftdurchleitung oder H_2O_2) durch verdünnte freie Alkalien keine Humusstoffe gebildet[2]).

Dopplerit[3]) ist ein von Schrötter und Doppler im Torflager bei Kainisch (bei Aussee) entdecktes und von Haidinger 1851 Dopplerit benanntes Gemenge kolloidaler Substanzen von freien Humussäuren, humussauren „Salzen" und indifferenten, anorganischen Gemengteilen, ist aber frei von organischen Pflanzenbestandteilen, welche die von der Natur im Torf aufgespeicherte Humusform so reichlich begleiten, daß der Einfluß verdünnter Alkalien und Säuren auf dieselben bei der Gewinnung und Charakterisierung der natürlichen Humussubstanzen nicht vernachlässigt werden darf. Übrigens ist auch bei Verwendung noch so schwacher Lösungsmittel eine chemische Einwirkung derselben auf die im Torf vorhandenen Humussäuren nicht hintanzuhalten; so daß die aus Torf isolierten Humussäuren eine von den im Torf ursprünglich vorhandenen verschiedene chemische Zusammensetzung haben, welche sich weniger in der Elementaranalyse ausdrückt, als in den geänderten Lösungsverhältnissen, indem ein Teil der Substanz durch Behandlung des Torfes mit verdünnten Alkalien und Säuren in die alkohollösliche Form übergeführt und ein großer Teil des alkoholunlöslichen Anteils in Pyridin löslich wird (Miklauz). Er besteht wesentlich aus den Ca- und Mg-Salzen gewisser Huminsäuren (z. B. $C_{24}H_{28}O_{14}$), aber auch z. T. aus den freien Säuren selbst[4]). In frischem Zustand besitzt Dopplerit 76,1—87,2% Wasser. Farbe gleichmäßig schwarzglänzend, Bruch muschelig. Schwindet beim Trocknen stark, zerfällt in scharfkantige, glasartige Stücke, die nicht mehr auf den ursprünglichen Wassergehalt gebracht werden können. Asche: 5,44%. Chemische Zusammensetzung nach Früh und Schrötter des bei 110° getrockneten, aschefrei berechneten Minerals:

Fundort	Asche	C	H	O	N	Analytiker
Aussee	5,86	51,11	5,30	42,49	1,09	Schrötter
Aussee	5,1	56,46	5,76	37,28	—	Demel
Aussee	5,18	55,94	5,20	38,86		Mühlberg
Dachlmoos	3,39	57,47	5,32	36,35	0,86	Herz
Obbürgen	14,32	57,82	5,40	36,77		Mühlberg
Obbürgen	9,77	55,90	5,14	38,96		Mühlberg
Obbürgen	5,20	55,65	6,29	38,06		Mühlberg
Gonten	4,20	52,25	5,01	36,71	—	Meyer
Gonten	4,42	55,55	5,64	38,23	0,57	Fleischer
Aurich	2,23	57,76	5,81	34,16	2,67	Fleischer
Elisabethfehn . . .	3,51	58,23	4,77	35,55	1,45	Immendorf
Pappenburg . . .	2,—	60,12	5,26	32,75	1,88	Immendorf

[1]) Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **73**, 208 [1839].

[2]) Schade, Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 1 [1907]. — Schützenberger, Chem. Centralbl. **1876**, 470. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 701, 7953 [1882]. — Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 361 [1883]. — Van Schermbeck, Zeitschr. f. Forst- u. Jagdwesen **35**, 660 [1903]. — Emmerling, Chem. Centralbl. **80**, 807 [1909]. — Emmerling u. Loges, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 837 [1883]; zit. nach Baumann, Mitteil. d. k. bayr. Moorkulturanstalt **3**, 52 [1909].

[3]) Früh, Über Torf und Dopplerit. Zürich 1883; zit. nach Miklauz, Zeitschr. f. Moorkultur u. Torfverwertung **6**, 308 [1908].

[4]) Mayer, Landw. Versuchsstationen **29**, 313 [1883]. — Claessen, Chem.-Ztg. **22**, 523 [1898]. — Demel, Monatshefte f. Chemie **3**, 763 [1882]; Chem.-Ztg. **22**, 558 [1898]. — Harz, Chem.-Ztg. **12**, Ref. 168 [1888]. — Immendorf, Chem. Centralbl. **1902**, II, 907.

Von 100 Teilen des getrockneten Dopplerits (Kainisch) sind in Äther 0,20%, in abs. Alkohol 0,34% löslich. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, nach jahrelangem Aufbewahren färbt sich dieses schwach gelbbraun, stärker in heißem. Dopplerit unterscheidet sich von Torf durch einen Mindergehalt an Asche, Stickstoff, in Alkohol löslichen Stoffen, viel stärkere Acidität, Unlöslichkeit in Pyridin, während die aus beiden Stoffen durch Alkalien gewonnenen Huminsäuren keine Verschiedenheiten aufweisen. Die Bildung des Dopplerit läßt sich so erklären, daß Huminsäuren, die nicht an Basen gebunden, ziemlich löslich in Wasser sind, aus welchen Lösungen sie beim Zutreten von kalk- und eisenhaltigem Wasser durch Koagulation und Bildung von Additionsprodukten niedergeschlagen werden.

Demel stellte ein Bariumsalz $C_{24}H_{22}BaO_{12}$ dar, dessen Säure $C_{24}H_{24}O_{12}$ als doppeltes Anhydrid der Opplerithumussäure zu betrachten ist. Robertson, Irvine, Dobson[1]) nahmen die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O_{11}N$ an, dem man den vorhandenen Stickstoff der Molekularformel einfügt.

Physiologische Eigenschaften: Eine Teilnahme von Mikroorganismen bei der Bildung der Huminkörper des Torfes, der Braunkohle usw. konnte bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, wiewohl ihre Wirksamkeit nicht bezweifelt werden kann[2]). Bei der Humifizierung übernehmen neben Bakterien auch Mycelpilze einen Teil der Arbeit; Koning bezeichnet sogar bestimmte Hyphomyceten wie Trichoderma Koningi Oud., Cephalosporium Kon. Oud. als hierfür spezialisiert; sie sollen z. B. in den Blättern der Eiche eine bessere Nährstoffquelle finden als in denen der Buche oder in Kiefernadeln[3]); übrigens schrieb schon Nägeli[4]) die Hauptrolle bei der Bildung des Rohhumus den Fadenpilzen zu, P. E. Müller[5]) betrachtet ein Cladosporium als wesentlich für die Bildung des Rohhumus der Wälder, und Beijerinck[6]) schreibt dem Streptothrix chromogena Gasperini, welches regelmäßig im Garten- und Waldhumus, besonders in der Nähe von Wurzeln gefunden wird und durch Chinonbildung auf verschiedenen Substraten ausgezeichnet ist, einen bedeutenden Anteil an der Humifikation zu. Das letztere strömt ebenso wie das im Boden allgemein verbreitete Cladothrix odorifera Rullmann und Trichoderma viride auf den Kulturböden den charakteristischen Erdgeruch aus. Der Gehalt verschiedener Böden an Humusstoffen ist sehr verschieden. Am reichsten sind die Torf- und Moorböden, am ärmsten die Sandböden. Den neutral oder alkalisch reagierenden sog. milden Humus der Acker- und Waldböden nennt man **Mull**, den sauer reagierenden Humus der Steppen, Heiden, Wiesen, vieler Wälder **Rohhumus** (saurer Mull), in welch letzterem die Fadenpilze vorherrschen, während im alkalischen Substrat Bakterien überwiegen. Mull enthält die geringste, Rohhumus eine größere, Torf die größte Menge Humussäuren.

Die Humusstoffe sind selbst außerordentlich schwer zersetzbar[7]), jedenfalls gibt es keinen Pilz oder Bacillus, der aus Humuskörpern allein seinen Kohlenstoffbedarf decken könnte, während deren Stickstoff von den verschiedensten Organismen verbraucht werden kann[8]). Auch die künstlich aus Kohlehydraten dargestellten Huminkörper können nicht als Kohlenstoffquelle für Bodenbakterien dienen[9]). Robertson, Irvine, Dobson[1]) wollen allerdings für Penicillium die Verwendbarkeit von Humussäure und Humaten als Kohlenstoffquelle festgestellt haben[10]). Jedenfalls gibt es aber in der Natur Vorgänge, welche auf die Zersetzung der Huminstoffe hinarbeiten. Humussäuren und Humate zersetzen sich an feuchter Luft unter CO_2-Abspaltung und Oxydation, welcher Prozeß durch die Gegenwart von Boden-

---

[1]) Robertson, Irvine u. Dobson, Bio-Chem. Journ. **2**, Nr. 10 [1907].

[2]) Van Tieghem, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **89**, 25, 1102 [1879]. — Renault, Bulletin de la Soc. de l'Ind. minerale **13**, 14 [1899/1900].

[3]) C. J. Koning, Archiv néerland. Sc. exact. et nat. [2] **9**, 34 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, 1615.

[4]) Naegeli, Die niederen Pilze in ihren Beziehungen zu den Infektionskrankheiten und zur Gesundheitspflege. München 1877.

[5]) P. E. Müller, Die natürlichen Humusformen. Berlin 1887.

[6]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. [2] **6**, 2 [1900]; zit. nach Lafar, Handb. d. techn. Mykol. **3**, 51.

[7]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 95 [1889].

[8]) Reinitzer, Botan. Ztg. **58**, 59 [1900]. — Nikitinsky, Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik **37**, 365 [1902].

[9]) Warmbold, Landw. Jahrb. **35**, 1 [1906].

[10]) Auch nach R. H. Christensen (Centralbl. f. Bakt. [2] **24**, 130 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, 1483) können natürliche huminsaure Salze ebenso wie künstliche Humusstoffe harnstoffspaltenden Bakterien als Kohlenstoffquelle dienen. — S. Krzemeniewski, Bulletin de l'Acad. de Cracovie **1908**.

organismen bedeutend gefördert wird. Die Huminsäuren scheinen aus einem leichter und einem schwerer oxydablen Teil zu bestehen. Lichtzutritt befördert diesen Oxydationsvorgang.

Die höheren Pflanzen vermögen einen mäßigen Gehalt an Humussäuren zu ertragen, eine Anzahl von Pflanzen wie Eriken, Azaleen, Rhododendron erscheinen bei Kultur in Heideerde an saure Böden sogar direkt angepaßt zu sein. Keimlinge leiden nach Tolf allerdings in saurem Moorboden sehr, die Diffusion der Salzlösungen ist darin stark gehemmt und die wasserabsorbierende Kraft der Huminsubstanzen bewirkt xerophytischen Habitus der betreffenden Pflanzen. Bezüglich der agrikulturchemischen Details s. Ramann[1]), P. Sorauer[2]) und E. Wollny[3]).

Ist ein Boden arm an Basen, so bleibt freie Humussäure im Boden (z. B. im Torfboden, der sich aus den Moosen, Sphagnumarten, gebildet hat), in an Basen, besonders an Kalk reichem Boden wird dieselbe gebunden, der Boden reagiert neutral und bildet den fruchtbaren „milden Humus" (Sprengel).

Die freien Humussäuren zerlegen, wie erwähnt, phosphorsauren Kalk und bringen die Phosphorsäure desselben in Lösung. Die Salze der Alkalien und des Ammoniaks mit den Humussäuren sind in Wasser löslich, nicht aber die der alkalischen Erden, doch scheinen letztere bei Gegenwart überschüssiger Säuren auch löslich zu werden. Humussaurer Kalk wird schnell durch Verwesung in $CaCO_3$ übergeführt, welcher neue Mengen von Humussäuren zu binden vermag. Der Sphagnumtorf zeigt aber das größte Aufschließungsvermögen in der obersten Schicht, wo er noch am wenigsten humifiziert ist, und ähnlich rätselhaft verhalten sich die anderen Humusböden. Nach Baumann[4]) kann man ferner die auffallend verschiedenen Wirkungen in nahezu gleich zusammengesetzten Böden dadurch verständlicher machen, daß man annimmt, die Humussäure sei keine einheitliche, chemisch individualisierte Substanz, sondern es fänden sich verschiedene Stoffe säureartiger Natur in den Humusböden.

Der Stickstoffgehalt der humosen Substanzen ist durchschnittlich in trocknen Gebieten größer als in feuchten. Durch die fortschreitende Verwesung wird der in organischer Bindung den Pflanzen schwer zugängliche Stickstoff in leichter aufnehmbare Verbindungen übergeführt.

Als Zersetzungsprodukte von Kohlehydraten treten möglicherweise Huminsubstanzen auch manchmal im Harne auf[5]).

---

[1]) Ramann, Bodenkunde. 2. Aufl. 1905.

[2]) P. Sorauer, Handb. d. Pflanzenkrankheiten I. 1909.

[3]) E. Wollny, Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildungen. Heidelberg 1897.

[4]) A. Baumann, Untersuchungen über Humussäuren I. Mitteil. d. k. bayr. Moorkulturanstalt. Stuttgart 1909. Heft 3.

[5]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 228 [1893]. — E. Abderhalden u. F. Pregl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 19 [1905].

Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, Cellulosen usw.

Von

Géza Zemplén-Berlin.

Stärkearten.

Stärke[1]) (Amylum).

$(C_6H_{10}O_5)_nH_2O$ [2]).

Die Molekulargröße ist aus der Dampfspannungserniedrigung[3]) des Wassers zu $(C_6H_{10}O_5)_{27}$, aus der Gefrierpunktserniedrigung[4]) $(C_6H_{10}O_5)_{60} + H_2O$ berechnet worden, doch sind diese Daten vollständig unsicher, ebenso wie die Werte der colorimetrischen Molekulargewichtsbestimmung[5]). Konstitutionsfragen sind noch verfrüht, obwohl schon manche hypothetische Betrachtungen darüber geäußert worden sind[6]). Wahrscheinlich ist es nur, daß in jeder $C_6H_{10}O_5$-Gruppe 3 Sauerstoffatome in Form von Hydroxyl, eines als Carbonyl und eines ätherartig gebunden vorhanden sind[7]).

Die aus solchen Gruppen gebauten Komplexe scheinen Bindungen verschiedener Art und vielleicht in asymmetrischer Verteilung zu enthalten, so daß, je nachdem die schwächeren oder stärkeren, gleichzeitig oder hintereinander gelöst werden, auch verschiedene Spaltungsprodukte entstehen[8]). Nach Syniewski sollen dabei Carbonyl- und Carbinolbindungen eine große Rolle spielen[6]).

Die Auseinandersetzungen über Konstitutionsfragen sind umsomehr einstweilen wertlos, da die Stärke überhaupt kein einheitliches Individuum vorstellt, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemisch ist.

Die einheitliche Zusammensetzung der Stärke wurde schon seit langer Zeit bezweifelt. Schon Nägeli[9]) machte die Beobachtung, daß Stärkekörner mit Salzsäure in der Kälte, oder durch Digestion mit Speichel die sich mit Jod blau färbende Substanz der Lösung abgeben, und kleine Mengen Substanz zurückbleiben, die sich mit Jod nur schwach rötlich färben. Letzteres Produkt sah Nägeli ursprünglich als identisch mit Cellulose an, bald nannte er es aber Stärke-

---

[1]) Folgende Werke enthalten viele Angaben über Stärke: A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. — Fr. Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905. — J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. 2. Aufl. Leipzig 1900. — H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. Braunschweig 1908. — B. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. 2. Aufl. Breslau 1898. — F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Bd. I u. Ergänzungsband. Hamburg u. Leipzig 1893/1901. — E. O. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten. 3. Aufl. Braunschweig 1904.

[2]) L. Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, I—XV [1906].

[3]) H. Rodewald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 193 [1897].

[4]) H. Friedenthal, Centralbl. f. Physiol. **12**, 849 [1899].

[5]) L. Wacker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2675 [1909].

[6]) W. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **309**, 282—315 [1899, II].

[7]) Cross u. Bevan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2198 [1909].

[8]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3060 [1890]; **26**, 2930 [1893]. — Mohr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1026 [1902].

[9]) C. v. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntnis der Stärkegruppen. 1858. S. 121.

cellulose[1]) (Mohls Farinose)[2]), dessen Existenz auch Brown und Heron[3]) erkannten. Die in Lösung gegangenen Teile bezeichnete er mit dem Namen Granulose.

Die Stärkekörner bestehen nach A. Meyer[4]) aus Amylose und aus kleinen Mengen Amylodextrin (auch ein Spaltungsprodukt der Amylose). Erstere sollte in zwei Modifikationen auftreten, in eine bei 100° wasserlösliche, vermutlich krystallwasserhaltige β-Amylose und eine schwerlösliche (wasserfreie) α-Amylose (identisch mit Amylocellulose), welche in Wasser bei 190° in β-Amylose übergeht und bei weiterem Abbau dasselbe Amylodextrin liefert. Bourquelot nahm auf Grund der Versuche mit Ptyalin die Existenz einer ganzen Reihe von Kohlenhydraten im Stärkekorn[5]) an.

Das wahrscheinlichste und den Tatsachen am besten entsprechend ist die Ansicht von Maquenne, wonach die natürliche Stärke ein Gemisch von 2 vollständig verschiedenen Substanzen: die Amylose und das Amylopektin[6]) (s. dort) ist.

Erstere ist identisch mit Stärkecellulose (Amylocellulose) und α-Amylose Meyers und bildet den älteren Angaben entgegen 60—80% des Gesamtgewichts der Stärke, löst sich ohne Rückstand in Alkalien, gibt nie Kleister, wird durch Diastase nur nach vorheriger Lösung angegriffen und gibt mit Jod eine intensiv blaue Färbung. Sie ist selbst ein Gemisch, dessen verschiedene Bestandteile sich durch das verschiedene Verhalten gegen siedendes oder überhitztes Wasser unterscheiden. Amylopektin dagegen ist ein gelatinöser Körper, unlöslich in Wasser und in Alkali, verflüssigt schnell bei Berührung mit Diastase, färbt sich mit Jod nach den früheren Beobachtungen von Maquenne nicht, nach den neueren wenig. Man kann das Stärkekorn als eine anfangs völlig lösliche Stärke auffassen, die später zurückgebildet wird durch die Fremdsubstanzen der lebenden Zelle. In chemischer Hinsicht besitzt das Stärkekorn die gleiche Zusammensetzung wie ein zurückgebildeter Stärkekleister[7]).

Bei der Bestimmung der optischen Drehung und des Teilungskoeffizienten bei fraktionierter Filtration von Stärkepseudolösungen ergibt sich ein konstantes Drehungsvermögen, woraus folgen soll, daß Stärke eine einheitliche Substanz wäre, die einer vollständigen und reversiblen Umwandlung in den Zustand wahrer Lösung fähig sei[8]). Auch De Vries[9]) und Syniewski[10]) nehmen die Stärke als einheitliche Substanz an. Malfitano und Moschkoff betrachten die Stärke als unlöslichen Körper, der durch Vereinigung mit Elektrolyten kolloidale Lösungen bildet[11]). Die Stärkekörner sollen nach Jentys ein Gemenge eines reduzierenden Zuckers mit aromatischen, den Gerbstoffen verwandten Substanzen kolloidaler Natur sein, ähnlich einem Glucosid[12]).

Vorkommen: Sichere Angaben über das Vorkommen bei Pilzen besitzen wir noch nicht. Das Vorkommen in keimenden Mutterkornsklerotien und in Coprinus ist sehr zweifelhaft[13]). In Boletus pachypus wurde eine durch Alkohol fällbare, sich mit Jod blaufärbende Substanz gefunden, welche bei der Hydrolyse mit Säuren Zucker gibt[14]). In allen chlorophyllhaltigen Pflanzen tritt Stärke typisch auf, zwar sehr oft als Reservestoff in vielen reifen ruhenden Samen. In unreifem Zustande enthalten auch Fettsamen oft Stärke. Besonders reich an Stärke sind die Endospermien von Cycadeen, Gnetaceen, der Gräser, Cyperaceen, Farinosen, Bromeliaceen, Musaceen, Quercus, Castaneagattungen, Polygonaceen, Aesculus usw.[15]). Die

---

1) C. v. Nägeli, Botan. Mitteilungen **1863**, 387, 415.
2) H. v. Mohl, Botan. Ztg. **1859**, 225.
3) H. T. Brown u. J. Heron, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 165 [1878].
4) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. 1895. S. 2. — W. H. Bloemendal, Pharmaceutisch Weekblad **43**, 1249 [1906].
5) E. Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 71, 177 [1887].
6) L. Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, I—XV [1906]; Annales de Chim. et de Phys. [8] **9**, 179—220 [1906].
7) L. Maqenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 375 [1904].
8) E. Fouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 813 [1908].
9) H. de Vries, Justs botan. Jahresber. **1885**, I, 122.
10) V. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **309**, 282 [1899].
11) G. Malfitano u. A. Moschkoff, Compt. rend. **150**, 710—711 [1910].
12) E. Jentys, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1907**, 203.
13) E. Belzung, Bulletin de la Soc. botan. [2] **8**, 199 [1886]; Journ. de Pharm. et de Chim. **21/22**, 283 [1890]; Journ. de Botan. **1892**, 456.
14) E. Bourquelot, Bulletin de la Soc. mycol. **7**, 155 [1891]; Journ. de Pharm. et de Chim. **24**, Nr. 5 [1891].
15) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 307 [1905].

vorhandene Stärkemenge erreicht oft 60—80% des Trockengewichtes. In zahlreichen unterirdischen Speicherorganen (Kartoffel, Iris germanica, Manichot utilissima usw.)[1]. In Baumstämmen zu gewissen Lebensperioden (Sagopalmen, Cycasarten, Fagus, Castanea)[2]. In Laubknospen und Laubblättern. Bei letzterem ist die maximale Anhäufungsgrenze an Stärke 17—27%[3].

Man unterscheidet bei dem Vorkommen der Stärke meistens drei physiologische Formen[4]: 1. Die autochthone Stärke, welche in den Chlorophyllkörnern als Assimilationsprodukt entsteht. 2. Die Stärke als Reservesubstanz, welche aus autochthoner Stärke durch Auflösung und Wiederbildung in gewissen Speicherorganen sich anhäuft. 3. Transitorische Stärke, bildet sich aus den wandernden Lösungsprodukten je nach Bedarf auf dem Wege von den Chlorophyllkörnern bis zu den Reservestoffbehältern.

Einige Angaben über den Gehalt der wichtigsten Samen an Stärke sollen hier angeführt werden, mit der Bemerkung, daß die als „stickstofffreie Extraktivstoffe" ermittelte Zahl nur teilweise und in undefinierbaren Mengen aus Stärke besteht. Nur in einzelnen Fällen liegen direkte Stärkebestimmungen vor.

Pflanzenart	Wassergehalt %	Stärke %	Stickstofffreie Extraktivstoffe %	Autor
Cycas revoluta	—	18,00	—	Peckolt[5])
Zea mais	—	—	80,01	König[6])
Panicum miliaceum, geschält	—	—	77,27	König[6])
Sorghum saccharatum	—	—	80,14	König[6])
Avena sativa	—	—	66,41	König[6])
Oryza sativa	—	—	84,73	König[6])
Amomum meleguéta	16,05	27,30	—	J. Thresh[7])
Castanea vesca	52,80	—	31,54	Balland[8])
Castanea vesca	—	—	82,17	Balland[8])
Fagopyrum esculentum	15,30	65,50	—	Sudakoff[9])
Beta vulgaris	—	18,10	—	Pellet u. Liebschütz[10])
Agrostemma Githago	—	47,87	—	Lehmann u. Mori[11])
Pisum sativum	—	—	61,21	König[6])
Phaseolus vulgaris	—	—	62,64	König[6])
Vicia faba	—	—	55,86	König[6])
Lens esculenta	—	—	60,27	König[6])
Cicer arietinum	—	—	71,19	König[6])
Soja hispida	10,00	5,00	—	Meißl u. Böcker[12])
Aesculus Hippocastanum	—	—	—	
Cola acuminata	11,59	46,73	—	Chodat u. Chuit[13])
Theobroma Cacao	—	10,16	—	Beckurt[14]).

[1]) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 368 [1905]; s. auch C. v. Nägeli, Stärkekörner. 1858. S. 391.

[2]) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 379 [1905] (wo die betreffende Originalliteratur auch zusammengestellt ist).

[3]) Saposchnikow, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **9**, 293 [1891].

[4]) J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. 2. Aufl. Leipzig 1900. I, S. 561.

[5]) Peckolt, Chem. Centralbl. **1887**, 804.

[6]) König, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 3. Aufl. 1889.

[7]) J. Thresh, Pharmac. Journ. Trans. **1884**, 798.

[8]) Balland, Justs botan. Jahresber. **1897**, II, 85.

[9]) Sudakoff, Justs botan. Jahresber. **1879**, I, 399.

[10]) Pellet u. Liebschütz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **90**, 1363 [1880].

[11]) Lehmann u. Mori, Archiv f. Hyg. **1889**, 257.

[12]) Meißl u. Böcker, Monatshefte f. Chemie **4**, 349 [1883].

[13]) Chodat u. Chuit, Justs botan. Jahresber. **1888**, I, 57.

[14]) Beckurt, Archiv d. Pharmazie **231**, 687 [1894].

Die Verteilung der Stärke im Samen von Zea mais haben Hopkins, Smith und East[1]) untersucht. Bei drei verschiedenen Maissorten fanden sie folgende Mengen in verdünnten Säuren löslicher Kohlenhydrate:

Serie	I	II	III
Spitzenkappe	90,57	87,76	91,50
Hülle	93,29	94,36	94,30
Hornige Kleberschicht	75,87	69,09	69,07
Hornige Stärkeschicht	91,54	89,32	88,58
Weiße Bodenstärkeschicht	92,27	91,67	90,50
Weiße Spitzenstärkeschicht	93,31	91,62	90,75
Keim	33,07	35,46	36,73
Ganzes Korn	85,11	83,17	80,12

Der Stärkegehalt steigt und fällt mit dem Körnergewicht der Gerste[2]), zwischen mittlerem Stärkegehalt und mittlerem Proteingehalt des Kornes ist kein Zusammenhang[3]).

Bei den unterirdischen Speicherorganen liegen genauere Bestimmungen der Stärkemengen vor:

Pflanze	Wassergehalt %	Stärke %	Autor
Erythronium dens canis	9,40	51,25	Draggendorff[4])
Iris germanica	—	57,04	Passerini[5])
Dioscorea dumetorum	69,20	9,01	Thoms[6])
Dioscorea bulbifera	69,20	3,69	Heckel u. Schlagdenhauffen[7])
Colocasia antiquorum	—	20,19	Busse[8])
Alocasia indica	—	16,52	Busse[8])
Alocasia macrorrhiza	—	6,11	Busse[8])
Xanthosoma violaceum	—	62,06	Busse[8])
Xanthosoma sagittifolium	—	44,37	Busse[8])
Zingiber officinale	—	13,18	Flückiger[9])
Zingiber officinale	10,10	52,92	Jones[10])
Alpinia officinarum	—	23,70	Thresh[11])
Hedychium spicatum	—	52,30	Thresh[11])
Solanum tuberosum:			
europäische	—	67,03	Meise[12])
peruanische	—	94,11	Meise[12])
Cephaelis Ipecacuanha	10,85	44,04	Cripp u. Whitby[13])
Rumex hymerosepalus	11,17	18,00	Wittmack[14])
Nymphaea alba	6,71	4,09	Grüning[15])
Nuphar luteum	10,30	18,07	Grüning[15])
Rubus villosus (Wurzelrinde)	—	3,58	Krauß[16])
Heuchera americana	8,08	4,67	Peacock[17])

[1]) C. G. Hopkins, Smith u. East, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1166 [1903].
[2]) Wichmann, Die Brau- u. Malzindustrie **1908**, 56.
[3]) O. Wenglein, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **31**, 257 [1908].
[4]) Draggendorff, Justs botan. Jahresber. **1878**, I, 296.
[5]) Passerini, Jahresber. d. Agrikulturchemie **1892**, 178.
[6]) Thoms, Justs botan. Jahresber. **1899**, II, 75.
[7]) Heckel u. Schlagdenhauffen, zit. bei Maisch, Justs botan. Jahresber. **1893**, II, 464.
[8]) Busse, zit. bei Peckolt, Justs botan. Jahresber. **1893**, II, 472.
[9]) Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1891. S. 357.
[10]) Jones, Justs botan. Jahresber. **1886**, I, 198.
[11]) Thresh, Justs botan. Jahresber. **1884**, I, 187.
[12]) Meise, Chem.-Ztg. **5**, 651 [1881].
[13]) Cripps u. Whitby, Justs botan. Jahresber. **20**, 376 [1892, II].
[14]) Wittmack, Justs botan. Jahresber. **1887**, II, 497.
[15]) Grüning, Justs botan. Jahresber. **1881**, I, 77.
[16]) Krauß, Justs botan. Jahresber. **1890**, II, 305.
[17]) Peacock, Justs botan. Jahresber. **1892**, II, 389.

Pflanze	Wassergehalt %	Stärke %	Autor
Lathyrus tuberosus	65,60	16,80	Braconnot[1])
Apios tuberosa	70,68	7,02	Brighetti[2])
Stillingia silvatica	15,50	23,73	Bichy[3])
Manihot utilissima	61,30	30,98	Ewell u. Wiley[4])
Vitis sessiliflora	66,25	6,88	Peckolt[5])
Peucedanum eurycarpium	10,30	35,06	Trimble[6])
Peucedanum Canbyi	7,90	17,02	
Thapsia garganica	—	22,51	Yvon[7])
Silphium perfoliatum	—	26,12	
Pastinaca sativa	79,34	1,075	Corenwinder u. Contamine[8])

Ferrari verfolgte die Schwankungen des Stärkegehalts in den Griffen (Seitenwurzeln) von Ranunculus velutinus; er fand ein Maximum der Stärkespeicherung im Juli des ersten Jahres, und einen vollständigen Verbrauch im Oktober des zweiten Jahres[9]).

Zahlreiche Angaben über die Stärke von Stämmen und Zweigen liegen in den Arbeiten von Fischer[10]) vor. Für verschiedene Bäume wurden die Schwankungen der Stärkegehalte näher verfolgt[11]). Castanea soll als Beispiel dienen, wobei auch der Stärkegehalt der Wurzel berücksichtigt ist.

	Stärke im Stamm	Stärke in der Wurzel
11. Januar	20,7	25,3
26. Februar	20,4	21,0
28. März	18,8	21,4
20. Mai	17,6	16,7
22. Juni	18,3	18,2
27. Juli	18,5	20,7
22. September	23,7	28,5
19. Oktober	24,2	27,5
22. November	21,5	27,8
26. Dezember	19,3	25,4.

Sehr verbreitet ist Stärke in den Blättern, wo sie bei der Assimilation gebildet wird[12]). Die persistierenden Laubblätter sind in Mitteleuropa von Dezember an bis Frühjahr völlig stärkefrei[13]). Bei Pollenkörnern wurde oft das Auftreten der Stärke beobachtet. Pollen von Pinus silvestris[11]) enthalten 7%, Kieferpollen[14]) 7,4%, Corylus Avellana[15]) 5,26%, Zuckerrübe[16]) 0,82%; außerdem ist viel Stärke in den Pollen von Picea, Nuphar und Nymphea[17]). Auch in den Pollenschläuchen wurden Stärkekörner gefunden[18]).

1) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **8**, 241 [1818].
2) C. Brighetti, Chem.-Ztg. **24**, 915 [1900].
3) Bichy, Justs botan. Jahresber. **1885**, I, 89.
4) Ewell u. Wiley, Jahresber. d. Agrikulturchemie **1894**, 213.
5) Peckolt, Justs botan. Jahresber. **1893**, II, 468.
6) Trimble, Justs botan. Jahresber. **1890**, I, 91.
7) Yvon, Justs botan. Jahresber. **1877**, 663.
8) Corenwinder u. Contamine, Justs botan. Jahresber. **1879**, I, 394.
9) C. Ferrari, Stazioni speriment. agrarie **41**, 127—161 [1908].
10) A. Fischer, Botan. Ztg. **46**, 405 [1888]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **4** [1886]; Jahrb. f. wissensch. Botanik **22**, 73 [1890].
11) Leclerc du Sablon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 866 [1902].
12) E. Schulze u. A. Planta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 326 [1886].
13) B. Lidfross, Botan. Centralbl. **68**, 33 [1896]. — E. Mer, Bulletin de la Soc. botan. **23**, 231 [1876]. — Fliche u. Grandeau, Annales de Chim. et de Phys. [5] **11**, 224 [1877]. — E. Schulz, Flora **1888**, 233, 248.
14) K. Kreshing, Archiv d. Pharmazie **229**, 389 [1891].
15) A. Planta, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **31**, 97 [1884]; **32**, 215 [1885].
16) Stift, Justs botan. Jahresber. **1895**, I, 304; Chem. Centralbl. **1896**, I, 45; **1901**, I, 903.
17) L. Mangin, Bulletin de la Soc. botan. **32**, 337 [1886].
18) Molisch, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **102**, I, 423 [1893].

Nach Wederhake[1]) sollen Stärkekörner ohne Schichtung im normalen Sperma, in den Hodenschnitten regelmäßig zu finden sein. Viel häufiger sollen sie in pathologischen Sekreten z. B. Fluor albus gonorrhoeae, im Sputum der Tuberkulösen, im Harn und im Eiter auftreten. Diese Körner geben die Amyloidreaktion nicht.

Bildung: Die Stärkekörner können sich in jeder Art Chromatophoren bilden und wachsen. Wo Stärkekörner in den Zellen der Angiospermen entstehen, wachsen sie von ihrem ersten Anfange an bis zu ihrer Auflösung in einem Chromatophor, nie entstehen sie, und nie liegen sie in der normal lebenden Zelle frei im Cytoplasma oder im Zellsafte. Die Angaben über unabhängige Entstehung von Stärkekörnern ohne Chromatophoren[2]) sind wahrscheinlich unrichtig. Der Chromatophor umschließt die entstehenden Stärkekörner völlig, und das Stroma des Chromatophors ist wahrscheinlich die aktive Substanz, welche die Stärkemasse ausscheidet und später auch die Auflösungsvorgänge verursacht[3]). Zwischen dem wachsenden Stärkekorn und dem Chromatophor entsteht eine innige Beziehung, indem der plastische Chromatophor das Bestreben zeigt, das Korn möglichst gleichmäßig zu umhüllen und zu ernähren. Die verschiedenen Bedingungen dieser Wechselwirkung rufen die verschiedene Form der Körner hervor. Wenn der Chromatophor um die Peripherie des heranwachsenden Stärkekornes eine ungleichmäßige Verteilung besitzt, entstehen dort häufig exzentrisch geschichtete Formen. Wenn gleichzeitig oder sukzessive derselbe Chromatophor mehrere Körner ernährt, dann bilden sich adelphische oder komplexe Körner (s. bei Form).

Die von Nägeli[4]) aufgestellten Behauptungen, nach welchen die Stärkekörner nur durch Einlagerung von Substanz in die Substanz hinein (Intussusception), nicht durch Anlagerung von neuer Substanz an die Peripherie wachsen, sind, wie A. Meyer gezeigt hat, unrichtig[5]). Letzterer Autor bewies ohne Zweifel, daß die Körner nur durch Anlagerung wachsen können, und die Schichtung ist bedingt entweder durch die Schwankungen in der Zufuhr des Stärkematerials während eines kontinuierlichen Wachstums, oder wird noch beeinflußt durch die periodischen Lösungsvorgänge, die einzelne Schichten teilweise oder gänzlich zum Verschwinden bringen. Wo die Zuckerzufuhr durch die kräftige Assimilation der Laubblätter sehr energisch ist, aber oft schroff und längere Zeit herabgemindert wird, wenn z. B. eine neue Speicherschuppe kräftig heranwächst oder ein neuer Sproß entsteht, dort sind die großen Schwankungen auf die grobe Schichtung der Körner erkennbar. Wird dieselbe Pflanze (Adoxa moschatellina) unter Verhältnissen heranwachsen gelassen, welche zu einem schwachen Wechsel der Zuckerkonzentration führen (z. B. durch zweckmäßige Beleuchtung), so erhalten die Körner eine zarte und gleichmäßige Schichtung. Diese ist zu vergleichen derjenigen, welche an Calciumcarbonat oder Zuckersphärokrystallen durch wiederholte Konzentrationsänderung der Mutterlauge künstlich hervorgerufen werden kann. Das Material der einzelnen Schichten kann bis zu einem gewissen Grade chemisch different sein, verschiedenen Wassergehalt besitzen, oder können bloß in der Dichte Unterschiede auftreten.

Die Beobachtung, daß die Chlorophyllkörner im Lichte Stärke zu bilden vermögen, stammt von Sachs[6]). Er bewies, daß sich im Dunkeln entwickelnde Blätter keine Stärke in den Chlorophyllkörnern enthalten; daß panachierte Blätter nur in den grünen Blatteilen Stärke bilden. Durch partielle Verdunkelung der Blätter kann die Tätigkeit der Chloroplasten lokal

---

[1]) Wederhake, Centralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. **16**, 517 [1905].

[2]) Belzung, Annales des Sc. natur. [7] **13**, 1 [1891]. — Koningberger, Botan. Centralbl. **49**, 47 [1892]. — C. Acque, Malpighia **7**, 393 [1893]. — Mikosch, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **92**, I, 72—109 [1885].

[3]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 162—167. — J. H. Salter, Jahrb. f. wissensch. Botanik **32**, 127 [1898].

[4]) W. Nägeli, Die Stärkekörner. 1858; Botan. Ztg. **1881**, 633. Weiteres über die Entstehung der Stärkekörner: Fritsche, Poggendorffs Annalen **32**, 132 [1834]. — Treviranus, Physiologie der Gewächse **2**, 23 [1838]. — Schleiden, Grundzüge. 3. Aufl. **1**, 187. — Lindley, Introduction of the Botany. 3. Ed. 44. — Schacht, Lehrbuch der Anatomie u. Physiologie der Gewächse. **1**, 58 [1856]. — Payen, Annales des Sc. natur. **2**, 124 [1838]. — Münter, Botan. Ztg. **1845**, 197. — Walpers, Botan. Ztg. **1851**, 339. — Reissek, Flora **1847**, 13. — A. Meyer, Zeitschr. f. naturw. Botanik **1847**, 117. — A. F. W. Schimper, Botan. Ztg. **1880**, 881; **1881**, 185; Jahrb. f. wissensch. Botanik **16**, 1 [1885]; Annales des Sc. natur. [7] **5**, 77 [1887]. — H. Crüger, Botan. Ztg. **1854**, 41. — L. Dippel, Das Mikroskop und seine Anwendung. 2. Aufl. Braunschweig 1869. — Famitzin, Heidelberger Jahrbücher der Literatur **62**, 226 [1869]. — A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 136—158.

[5]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 243.

[6]) Sachs, Botan. Ztg. **20**, 365 [1862]; Arbeiten d. botan. Inst. in Würzburg **3**, 1 [1884].

und gänzlich aufgehoben werden. Die Bildung der Stärke in den Chloroplasten erfolgt nicht immer, trotz kräftiger Assimilation. Viele Pflanzen sind bekannt, welche in normalem Zustande nie Stärke in ihren Chloroplasten führen, z. B. Alliumarten, Galanthus, Hyacinthen, Ornithogalum, Iris germanica, Musa, Strelitzia[1]). Dikotyledonen speichern meistens kräftig Stärke, sehr wenig Gentianaarten, Asclepias Cornuti und die graminiformen Eryngiumarten[2]). Bei stärkearmen Chloroplasten treten oft andere Kohlenhydrate auf[2]). Über die Beziehungen zwischen den Vorkommen von stärkeführenden und zuckerführenden Blättern hat Stahl Versuche angestellt[3]). Oft kann in Blättern, die normalerweise keine Stärke bilden, durch Eintauchen in 20 proz. Rohrzuckerlösung 8—10 Tage lang reichliche Stärkespeicherung hervorgerufen werden[4]), bei anderen wieder gelingt dies durch kein Mittel[5]).

Künstliche Zuckerzufuhr ruft in den Chloroplasten[6]) und auch in den chlorophyllfreien Amyloplasten[7]) der Laubblätter Stärkebildung hervor, woraus zu schließen ist, daß auch in normal funktionierenden Blättern die Stärkekörner aus Zuckerlösungen gebildet werden, falls die letzteren eine, je nach der Art verschiedene Grenzkonzentration erreicht haben. Bei Anwendung von Rohrzucker ist die Minimalkonzentration wirksamer Zuckerlösungen meistens bei 0,2%; das Optimum liegt ungefähr bei 10% Rohrzucker, und 30 proz. Lösung bewirkt schon niemals Stärkebildung. Die niedrigste Temperatur, wobei der Vorgang stattfindet, ist +6 bis 8°; für Moose +2 bis 3°; für Pflanzen der Tropen 12 bis 15° und ändert sich nach den Jahreszeiten, sie ist im Winter niedriger, im Sommer höher. Bis 20° tritt eine merkliche Beschleunigung der Stärkebildung ein, über 20° nicht mehr. Nach Reinhard und Suschkoff[8]) ist die Optimaltemperatur 25°. Gegenwart von Licht ist gleichgültig, Sauerstoff in den meisten Fällen nötig, Äther und Chloroform sind hemmend. Chlorotische Chlorophyllkörner von Zea Mays und Canna konnte Zimmermann nicht zur Stärkebildung reizen, Winkler konnte es aber in kleinerem Maße bei Zea Mays, Cucurbita, Fagopyrum und Pisum erreichen, nicht aber bei Allium Cepa. Leukoplasten verhielten sich ähnlich. Amyloplasten in Fettkotyledonen und im Urmeristemen der Vegetationsspitzen gaben negative Resultate, dagegen Leukoplasten albikanter Blattpartien, der Wundcalluszellen von vielen Blumenblättern und Früchten, außerdem die Chromoplasten der beiden letzteren, positive. In den persistierenden Blättern hört die Stärkebildung von Dezember bis Frühjahr auf[9]). Während dieser Periode kann man auch durch künstliche Erhöhung der Temperatur rasche Stärkebildung erzielen. Diese Erscheinungen finden Erklärung in den Versuchen von Czapek[10]), nach welchen bei tieferen Temperaturen eine viel höhere Zuckerkonzentration (bei Rohrzuckerlösung 7%) erforderlich ist, um künstliche Stärkebildung hervorzurufen. Cuboni bestimmte die Zeit, während welcher junge Blätter vor ihrer völligen Entwicklung noch keine Stärke in den Chloroplasten bilden, bei Vitis vinifera[11]). Bestimmungen über die Stärkemengen assimilierender Blätter liegen von Brown und Morris vor[12]). Bei Helianthus nahmen in 12 Stunden die Blätter 12 g pro qm an Trockensubstanz zu; davon war 1,2 g Stärke. Für Tabakblätter wurden folgende Bestimmungen ausgeführt[13]):

	2 noch grüne Blätter		3 ziemlich reife Blätter		2 ganz reife Blätter	
	6^h p. m.	7^h a. m.	6^h p. m.	7^h a. m.	6^h p. m.	7^h a. m.
Oberfläche qcm	463,50	442,00	996,60	1003,00	454,00	450,00
Trockensubstanz g	2,20	1,96	5,63	5,42	2,97	2,72
Stärke in %	31,39	26,74	38,42	33,30	42,62	36,95
Stärke in 12 qm Blattfläche	14,89	11,81	21,71	17,87	27,84	22,31

[1]) Briosi, Botan. Ztg. **1873**, 529.

[2]) A. Meyer, Botan. Ztg. **43**, 449 [1885]; Archiv d. Pharmazie **221**, Heft 7—8 [1883].

[3]) Stahl, Jahrb. f. wissensch. Botanik **34**, 558 [1900].

[4]) Böhm, Botan. Ztg. **41**, 34 [1883].

[5]) A. B. Rendle, Annals of Botany **2**, 224 [1888].

[6]) J. Böhm, Botan. Ztg. **41**, 33 [1883].

[7]) Saposchnikoff, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **7**, 259 [1889]. — A. Zimmermann, Beiträge zur Morphologie u. Physiologie der Pflanzenzelle **1893**, 39. — H. Winkler, Jahrb. f. wissensch. Botanik **32**, 525 [1898].

[8]) Reinhard u. Suschkoff, Beihefte z. botan. Centralbl. **18**, 133 [1908].

[9]) B. Lindfroß, Botan. Centralbl. **68**, 33 [1896]. — E. Mer, Bulletin de la Soc. botan. **23**, 231 [1876]. — Fliche u. Grandeau, Annales de Chim. et de Phys. [5] **11**, 224 [1877]. — E. Schulz, Flora **71**, 233, 248 [1888].

[10]) F. Czapek, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **19**, 120 [1901].

[11]) G. Cuboni, Rivista di Viticoltura e Enologia Italiana **1** [1885].

[12]) H. T. Brown u. G. H. Morris, Journ. Chem. Soc. **63/64**, 604 [1893].

[13]) Müller-Thurgau, Landwirtsch. Jahrbücher **14**, 465 [1885].

In gewöhnlicher Atmosphäre betrug die gebildete Stärkemenge bis 27,5% des Trockengewichtes, bei abgeschnittenen Blättern von Vitis vinifera, bei Vitis Labruska 17—25%. Beim Eintauchen der Blattstiele in Salzlösungen statt Wasser blieb dieser Wert ungefähr konstant, er stieg aber auf 30—35%, nachdem die Blätter in eine Kohlensäureatmosphäre gebracht waren[1]).

In den Blättern kann auch im Dunkeln Stärkebildung hervorgerufen werden, wenn die Pflanze mit den Wurzeln in einer Nährlösung schwimmt, welche wenigstens 1% Glucose, 0,5% Rohrzucker, 0,5% Glycerin, 2% Inulin oder 1% lösliche Stärke enthält. Bei Anwendung von Dextrin, Glykogen, Lävulinsäure, Humusextrakt, Acrolein, Allylalkohol, Acetaldehyd und Amidoäthylalkohol bildet sich keine Stärke[2]).

Im Dunkeln entstärkte Blätter können durch künstliche Zuckerzufuhr im Dunkeln wieder Stärke bilden[3]). Als geeignetes Material zeigte sich nach A. Meyer[4]) Rohrzucker, Maltose, d-Glucose und Fructose, nach F. Czapek[5]) auch Mannose, dagegen nicht Milchzucker. Die Blätter von Mannit enthaltenden Pflanzen verarbeiteten leicht Mannit, Dulcit zeigte sich weniger geeignet, Erythrit war unbrauchbar. Adonis vernalis speichert leicht Adonit[6]) und Rosaceen Sorbit, unter Bildung von Stärke[7]). Die Resorption von Rohrzucker hat Saposchnikoff näher untersucht. Laurent[8]) hat mit etiolierten Kartoffelsprossen Versuche angestellt, wobei in einigen Fällen auch Milchzucker zur Resorption gebracht werden konnte. Nadson[9]) beobachtete dasselbe für Glycerin und manchmal für Dextrin. Unter normalen Verhältnissen sind organische Säuren nicht geeignet zur Stärkebildung[10]), dagegen Alkohol verschiedener Konzentration, Methylalkohol[11]), Methylal und formaldehydschwefligsaures Natrium[12]). In letzterem Falle ist Gegenwart von Sauerstoff nicht nötig[13]). Oft werden künstlich Stärkekörner in Pflanzen gebildet, welche unter normalen Verhältnissen keine bilden[13]). Manchmal erscheinen diese Stärkekörner auch in Blattstielen[14]). Die künstliche Stärkebildung erfolgt in kohlensäurefreier Atmosphäre. Auch der Einfluß von verschiedenen Stoffen auf den Vorgang wurde untersucht[15]). Gegenwart von Salzen in größeren Mengen scheint nachteilig zu sein[16]). Die Bildung der Stärkekörner auf künstliche Zuckerzufuhr tritt auch im Pollenkorn und im Pollenschlauch ein[17]).

Die Ablagerung der Stärkekörner während der Samenreife wurde mikroskopisch und chemisch oft studiert. Von A. Meyer liegen eingehende entwicklungsgeschichtliche Untersuchungen für das Gersteendosperm vor[18]). Lucanus[19]) studierte die Reifung des Roggens in 5 Zeitabschnitten. Storer und Lewis[20]) fanden in den Körnern von Sorghum vulgare in der Blüte 59,93, nach der Blüte 58,40, in der Milchreife 69,18, und in den reifen Samen 82,37% stickstofffreie Extraktivstoffe. Portele[21]) erhielt für Mais folgende Resultate:

---

1) Saposchnikoff, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **9**, 293 [1891]; **11**, 391 [1893].

2) J. Böhm, Botan. Ztg. **41**, 54 [1883]. — J. Laurent, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 887 [1897]; **127**, 786 [1898]; **135**, 870 [1902]; Revue génér. de botan. **14**, 14 [1904]. — Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 185 [1899]. — Mazé u. A. Perrier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 470 [1904].

3) J. Böhm, Botan. Ztg. **41**, 36]1883].

4) A. Meyer, Botan. Ztg. **44**, 105 [1886].

5) Fr. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 308 [1905].

6) O. Treboux, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **27**, 428 [1909].

7) O. Treboux, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **27**, 507 [1909].

8) E. Laurent, Bull. de la Soc. Roy. botan. de Belg. **26** [1888].

9) G. Nadson, Botan. Centralbl. **42**, 48 [1890].

10) L. Mangin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 716 [1889].

11) J. Böhm, Botan. Centralbl. **7**, 1 [1889].

12) Th. Bokorny, Archiv f. d. ges. Physiol. **125**, 467 [1908]; Landw. Versuchsstationen **36**, 229 [1889].

13) Schimper, Botan. Ztg. **1885**, 743, 758. — W. Pfeffer, Arbeiten d. botan. Inst. Tübingen 2, 310 [1886].

14) A. Molliard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 885 [1904].

15) Reinhard u. Suschkoff, Beihefte z. botan. Centralbl. **18**, 133 [1905].

16) P. Lesage, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 672 [1891].

17) L. Mangin, Bulletin de la Soc. botan. **32**, 337 [1886].

18) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 272.

19) B. Lucanus, Landw. Versuchsstationen **4**, 147 [1862].

20) F. Storer u. D. Lewis, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1879**, 63.

21) K. Portele, Landw. Versuchsstationen **32**, 241 [1886].

	Stickstoffhaltige Stoffe	Stärke	Fructose	Rohrzucker
	%	%	%	%
Unmittelbar nach der Blüte	32,25	27,90	13,61	12,207
In mehligen Körnern	25,75	48,88	6,13	8,619
In harten und gelb werdenden Körnern . .	20,04	54,23	2,72	5,827
Im Zeitpunkte des Entfahnens	18,50	54,87	1,43	2,451
In der Vollreife	16,51	64,26		0,035

Im Vergleiche zum geringen Anwachsen des Stickstoffgehaltes nimmt der Stärkegehalt in den letzten Wochen der Reife stark zu. Der zur Stärkebildung nötige Zucker wird den obersten Halmteilen durch Assimilation zugeführt[1]). Bei fast völlig entstärkten Endospermen von Mais, Kotyledonen, von Phaseolus multiflorus und Lupinus albus konnte auf Zufuhr von Traubenzucker oder Rohrzucker Neubildung von Stärke nachgewiesen werden[2]).

Durch Einstellung von künstlich entstärkten unterirdischen Speicherorganen in Rohrzucker, d-Glucose, oder in ein Gemisch der beiden Zuckerlösungen konnte eine Neubildung von Stärke beobachtet werden[3]). Zuckerrübenschnitte bilden in Rohrzuckerlösungen Stärke. Diese Erscheinung erklärt das natürliche Vorkommen von Stärke in sehr zuckerreichen Rüben[4]). Die Bildung der Stärke bei heranreifenden Kartoffelknollen wurde wiederholt untersucht[5]). Hungerbühler[6]) fand am 23. Juni 56,7%, am 30. Juni 61,3%, am 7. Juli 66,3% Stärke. Letztere lagert sich besonders in der Nähe der vorderen Knospen ab, die später bei der Keimung besonders rasche Entwicklung zeigen[7]). Die Bildung der Stärke aus Rohrzucker wurde in unreifen Kartoffelknollen[8]) und in Knollen von Ophrys[9]) nachgewiesen. Oft erscheinen die Stärkekörner bei künstlicher Zuckerzufuhr in den äußeren Schichten der Wurzelknollen, wo sonst keine Stärke vorhanden ist[10]).

In Baumstämmen geht wahrscheinlich eine Bildung von Stärke aus Fett vor. Der Vorgang beginnt durchschnittlich Anfang März[11]) in den allerjüngsten Trieben und setzt sich in älteren Zweigen fort. Abgeschnittene stärkefreie Zweige bilden durch Einstellen in Wasser bei 17° in 24 Stunden reichliche Mengen Stärke; bei 1—5° dauert dasselbe mehrere Tage[12]). Durch Wiederabkühlen kann die gebildete Stärke allerdings sehr langsam wieder in Lösung gehen.

Die stark enzymhaltigen, während der Frühlingsperiode gewonnenen Rinden von Caragana arborescens können beim Einlegen in Zuckerlösung reichliche Stärkemengen erzeugen[13]). Bei Reben tritt die Stärkebildung mit der des Periderms parallel auf[14]).

In den Grünalgen liegen ähnliche Verhältnisse bezüglich der künstlichen Stärkebildung wie bei den Laubblättern. Zygnemafäden konnten in 5 proz. Glycerinlösung lebhaft Stärke speichern[15]), bei Hydrodictyon zeigte sich Maltose und Rohrzucker günstig[16]). Glycerin scheint bei Algen leichter verarbeitet zu werden, als bei Phanerogamen[17]). Cystococcus humicola resor-

---

[1]) Balland, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1610 [1888]. — Hébert, Annales agronomique **17**, 97 [1891]. — Dehérain u. Dupont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 774 [1901].

[2]) K. Puriewitsch, Jahrb. f. wissensch. Botanik **31**, 69 [1898].

[3]) K. Puriewitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 207 [1896]; Jahrb. f. wissensch. Botanik **31**, 1 [1898].

[4]) J. Peklo, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **33**, 438 [1909]; Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **38**, 151 [1909].

[5]) U. Kreusler, Justs botan. Jahresber. **1886**, I, 157. — Vries, Landw. Jahrbücher **1878**, 591. — A. Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 1148 [1893].

[6]) F. Hungerbühler, Landw. Versuchsstationen **32**, 381 [1886].

[7]) Prunet, Revue génér. de Botan. **5**, 49 [1893].

[8]) E. Schulze u. Seliwanoff, Landwirtsch. Versuchsstationen **34**, 403 [1888].

[9]) Leclerc de Sablon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 134 [1897].

[10]) M. Molliard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 885 [1904].

[11]) A. Fischer, Jahrb. f. wissensch. Botanik **22**, 73 [1890]. — Lindfroß, Botan. Centralblatt **68**, 43 [1896]. — Vandevelde, Chem. Centralbl. **1898**, I, 466.

[12]) E. Russow, Dorpater Naturforscher-Gesellschaft **6**, 492 [1882].

[13]) Wl. Butkiewitsch, Biochem. Zeitschr. **10**, 314 [1908].

[14]) F. Schmitthenner, Landw. Jahrbücher **38**, 629 [1909].

[15]) Klebs, Untersuchungen d. botan. Inst. Tübingen **2**, 538 [1888].

[16]) Klebs, Botan. Ztg. **49**, Nr. 48—52 [1891].

[17]) Nadson, Botan. Centralbl. **42**, 48 [1890]. — H. de Vries, Botan. Ztg. **46**, 229 [1888]. — Assfahl, Diss. Erlangen 1892.

biert d-Glucose[1]). Bei mäßiger Beleuchtung konnte bei Spyrogyren Stärkebildung aus Methylal, formaldehydsulfosaures Natrium und oxymethylsulfosaures Natrium hervorgerufen werden. In letzterem Falle konnten riesige Stärkemengen erhalten werden[2]). Dieselben Pflanzen bilden Stärke auch aus Rohrzucker und Glucose nur im Lichte, während Formaldehyd auch im Dunkeln und Glucose in geringen Mengen bei Sauerstoffausschluß assimiliert wird[3]). Asparaginsäure kann auch im Dunkeln verarbeitet werden; weniger gut Hexamethylentetramin[4]). Mit Glykol, Essigsäure, Propionsäure, 0,1 proz. Buttersäure, 0,1 proz. Valeriansäure, 0,1 proz. Milchsäure, Acetessigester, 0,1 proz. Bernsteinsäure, Citronensäure, saurem Calciumtartrat, saurem äpfelsaurem Kalk, Glykokoll, 0,05 proz. Trimethylamin, Tyrosin, Leucin, Urethan, 0,05 proz. Harnstoff, Hydantoin, Kreatin und Pepton konnte auch Stärkebildung hervorgerufen werden[5]). Methylalkohol wird auch verarbeitet, nicht aber Essigsäure (Widerspruch mit Bokornys Angaben) und Oxalsäure[6]).

Schwämme bilden keine Stärke. Die entgegengesetzten Angaben beruhen entweder auf Symbiosenerscheinung oder auf Verwechselung mit Lipochrom[7]). Nach Musset soll Pilzzucker in Stärke übergehen[7]).

Darstellung:[8]) Oft genügt zur Isolierung der Stärkekörner eine Zerkleinerung der Rohstoffe und mechanisches Ausschlemmen mit Wasser (Kartoffel). Bei Weizen und Mais ist wegen des Gehalts an Kleber die Gewinnung der Stärke etwas komplizierter, indem hier der Kleber an den Stärkekörnern stark anhaftet. Man befreit die Körner von dem Kleber durch Gärung, oder ökonomischer durch besondere Zentrifugalapparate und nachheriges Kneten mit Wasser. Einzelne Stärkesorten (Reis) lassen sich nur nach einer Vorbehandlung der Pflanzenteile mit Alkalien gewinnen. Die erhaltenen Körner werden dann bei niedriger Temperatur getrocknet. Für biochemische Zwecke ist es ratsam, die Stärke vor der Benutzung sorgfältig auf ihre Reinheit zu prüfen und besonders auf die Reaktion derselben zu achten. Kartoffelstärke ist gewöhnlich das reinste Präparat.

Die wichtigsten Stärkesorten liefernden Pflanzen, welche zur Darstellung dienen können, sollen hier angeführt werden:

Cycadeae: Cycas revoluta, circinalis, Dion edule, Zamia spiralis, angustifolia, pumila, tenuis, integrifolia. *Aponogetonaceae:* Aponogeton monostachyum, distichyum. *Alismaceae:* Alisma Plantago, Sagittaria chinensis, sagittifolia. *Gramineae:* Triticum vulgare, turgidum, spelta, durum, dicoccum, monococcum liefern Weizenstärke; Secale cereale liefert Roggenstärke; Hordeum vulgare (Gerstenstärke), Oriza sativa (Reisstärke), Zea mais (Mais), Panicum miliaceum. *Palmen:* Sagus Rumphii, laevis, farinifera, elata, pedunculata, Arenga saccharifera, Borassus flabelliformis, tunicata, Caryota urens, Rumphiana, Guilielma granatensis, Corypha elata, umbraculifera, Creodoxa oleracea, Cocos flexuosa. *Araceae:* Corum maculatum, esculentum, italicum, Dracontium polyphyllum, Amorphophallus sativus. *Liliaceae:* Gloriosa superba, Fritillaria imperialis, Yucca gloriosa. *Amaryllidaceae:* Pancratium maritimum, Alstroemeria pallida. *Taccaceae:* Tacca pinnatifolia, integrifolia. *Dioscoreae:* Dioscorea alata, sativa, trifida, Batatas, Cliffortiana. *Musaceae:* Musa paradisiaca. *Zingiberaceae:* Curcuma leukorrhiza, angustifolia, rubescens. *Cannaceae:* Canna edulis, coccinea, Achiras, patens. *Marantaceae:* Maranta arundinacea, indica (Arrowroot), nobilis, Alonya, Arouma, Tonchat, Phrynium dichotomum. *Fagaceae:* Quercus sessiliflora, pedunculata, Castanea vesca. *Moraceae:* Artocarpus incisa, integrifolia. *Polygonaceae:* Polygonum fagopyrum. *Nympheaceae:* Nelumbium speciosum. *Leguminosae:* Phaseolus multiflorus, vulgaris (Bohnen), Pisum sativum (Erbse), Ervum Lens (Linse), Castanospermum australe, Dolichos bulbosus. *Euphorbiaceae:* Manihot utilissima, Aipi, Janipha, japonica. *Anacardiaceae:* Mangifera indica. *Hippocastaneae:* Aesculus hippocastanum. *Sterculiaceae:* Pachira aquatica. *Convolvulaceae:*

---

[1]) P. G. Charpentier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **84**, 671 [1902].

[2]) Bokorny, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **6**, 116 [1888]; Botan. Centralbl. **49**, 103 [1891]; Landw. Versuchsstationen **36**, 229 [1889]. — Bouilhac, Botan. Centralbl. **89**, 463 [1902].

[3]) Th. Bokorny, Archiv f. d. ges. Physiol. **125**, 467 [1908].

[4]) O. Loew u. Th. Bokorny, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 272 [1887].

[5]) Th. Bokorny, Biolog. Centralbl. **17**, 1 [1897].

[6]) Hartleb, Diss. Erlangen 1895; Beihefte z. botan. Centralbl. **5**, 490 [1895].

[7]) F. Musset, Pharmaz. Centralhalle **34**, 702 [1893].

[8]) Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs **1**, 571 [1900]. — Saare, Die Fabrikation der Kartoffelstärke. Berlin 1897. — A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 75.

Batatas edulis. *Solanaceae:* Solanum tuberosum (Kartoffel). *Acanthaceae:* Ruellia pavale. *Cucurbitaceae:* Sicyos angulata, Sechium edule, Bryonia epigaea, Cucurbitagattungen.

Bau und Form der Stärkekörner: Aus einer Reihe physikalischer Tatsachen geht hervor, daß die Stärkekörner Sphärokrystalle sind und als solche einen radialtrichitischen Aufbau besitzen. Die radiale Faserung ist in einigen Fällen an frischen Körnern angedeutet, so manchmal an Kartoffelstärkekörnern oder bei Iris. Sie kann aber oft sichtbar gemacht werden durch Reagenzien, wobei einzelne weniger widerstandsfähige Trichiten, die vielleicht andere Zusammensetzung haben, als die übrigen, herausgelöst werden. So bei Sorghum durch Eintauchen in konz. Calciumnitratlösung, oder durch die Einwirkung von Diastaselösung, bei Arrowroot mit Speichel, bei Maiskörnern mit heißer verdünnter Salzsäure[1]) oder durch Kochen mit Chloroform und etwas Chromsäure[2]). Die Trichiten lagern sich in Schichten übereinander, mehr oder weniger konzentrisch. In der Mitte befindet sich der Kern. Die Schichtung entsteht dadurch, daß während des Wachstums die Konzentration der Mutterlauge sich periodisch ändert. (Näheres bei Bildung.) Mit der Richtigkeit dieser Vorstellung über den Bau der Körner steht im Einklang, daß die leichteste Trennbarkeit der Sphärokrystalle parallel den radialfaserigen Trichitenbüscheln ist, und daß die Gebilde in optischer Beziehung sich aus Trichiten aufgebaut zeigen, welche gerade auslöschen und deren kleinere optische Elastizitätsachse in die Längsrichtung fällt. Deshalb erscheint unter gekreuzten Nikols ein schwarzes orthogonales Kreuz, dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen des Nikols zusammenfallen. Nach Bütschli[3]) sollen die Körner eine wabige Struktur besitzen. Diese Auffassung steht zwar mit der krystallinischen Struktur nicht im Widerspruche[4]), kann aber einstweilen nicht angenommen werden. H. Fischer[5]) erörterte theoretisch die physikalischen Eigenschaften der Stärkekörner ohne Krystallisationshypothesen.

Ultramikroskopisch geprüft, wechseln in den Körnern konzentrische oder exzentrische Reihen der Micellen mit optisch leeren Reihen. Die Kerne scheinen meistens optisch leer oder amikroskopisch zu sein[6]).

Meyer unterscheidet a) einfache oder monarche Stärkekörner, das heißt solche, welche nur ein Schichtenzentrum besitzen; b) komplexe Stärkekörner, welche aus mehreren in einem Chromatophor direkt nebeneinander wachsenden Stärkekörnern dadurch entstehen, daß diese von gemeinsamen Stärkeschichten umhüllt werden; c) solitäre Körner sind diejenigen, welche einzeln in einem Chromatophor; d) adelphische, die gemeinsam mit anderen aufwachsen; e) monotone Körner, welche allseitig mit geschlossenen Schichten umgeben sind, und f) polytone, welche ungleiche und nicht immer geschlossene Schichten besitzen, weil sie schon partielle Lösungsvorgänge durchgemacht haben. Die äußere Form der Körner ist sehr verschieden, aber für ein und dieselbe Art meistens charakteristisch. Durch Wärme können manchmal Veränderungen in der Form auftreten[7]). Die Größe der Körner ist auch sehr verschieden. Die kleinsten sind 2—15 μ, die mittleren 20—50 μ. Viele sind schon mit freiem Auge sichtbar[8]).

Bestimmung. Qualitativer Nachweis: Zum qualitativen Nachweis der Stärke eignet sich die mikroskopische Untersuchung. Die Form der Stärkekörner erlaubt oft die Unterscheidung der Stärkesorten voneinander und bei gleichgeformten Körnern kann die verschiedene Lagerung der Elastizitätsellipsen in polarisiertem Lichte als Erkennungsmittel dienen[9]). Auch das verschiedene Quellungsvermögen mittels Salicylsäure wurde zu letzterem Zweck vorgeschlagen[10]). Die Bildung von indigoblauer Jodstärke ist eine sehr charakteristische und empfindliche Reaktion zum Nachweis der Stärke. Sogar in Gegenwart von großen Mengen

---

[1]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 100—128.

[2]) L. Buscalioni, Nuovo Giornale botanico Italiano **23**, 45 [1891]; Justs botan. Jahresber. **1891**, I, 489. — H. Fischer, Beihefte z. botan. Centralbl. **12**, 226 [1902]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **21**, 107 [1903].

[3]) O. Bütschli, Verhandl. d. naturw.-med. Vereins Heidelberg **5**, 89 [1893]; Botan. Centralbl. **56**, 150 [1893]; **68**, 213 [1896]; Naturwissenschaftl. Rundschau **8**, 357 [1893]; Vorläufiger Bericht über Untersuchungen an Gerinnungsschäumen. 1894.

[4]) G. Quincke, Verhandl. d. Deutsch. physikal. Gesellschaft **5**, 102 [1903].

[5]) H. Fischer, Cohns Beiträge z. Biologie **8**, 79 [1898]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 107 [1903]. — Kraemer, Botanical Gazzette **34**, 341 [1902].

[6]) N. Gaidukow, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **24**, 581 [1907].

[7]) H. Kraemer, Biochem. Centralbl. **1905**, 535.

[8]) Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. 2. Aufl. **1**, 550 [1900].

[9]) C. Müller, Apoth.-Ztg. **10**, 113 [1895].

[10]) W. Lenz, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **15**, 224 [1909].

Dextrin ist die Probe sicher, wenn man das Reagens vorsichtig zusetzt, weil das Jod zuerst die anwesende Stärke anfärbt[1]).

In Fällen, wo Lipochrom vorhanden sein könnte (Schwämme), muß dieses durch längere Einwirkung von Alkohol und Äther entfernt werden[2]).

Trocknen der Stärke für quantitative Bestimmungen. Zur Ermittlung des Wassergehaltes werden 1—5 g im getrockneten Wasserstoffstrom erhitzt, und man hält die Temperatur zunächst mehrere Stunden auf 50—60°. So bleiben die Präparate auch bei 150° schneeweiß. Folgende Zahlen zeigen z. B. die Wasserverluste an[3]):

	Wasserverlust in Proz.	
	I.	II.
Präparat A:		
7 Stunden auf 50—60°, dann bis 105°	16,85	16,90
2 Stunden bis 132°	16,90	16,92
Präparat B:		
In 7 Stunden bis 110°	16,80	16,90
In 3 „ auf 125°	16,90	16,90
In 2 „ „ 180° (schwach gelblich)	16,94	16,94

Auch in einem gewöhnlichen Trockenschrank kann man übereinstimmende Werte erhalten, wenn man die Stärke langsam anwärmt und zuletzt auf 130° erhitzt. Vakuumtrockenschränke bieten keine nennenswerten Vorteile[3]).

Quantitative Bestimmung. Für die quantitative Bestimmung wird Stärke entweder in Substanz, selten in Form irgendeiner Verbindung abgeschieden. Meistens wird sie aber partiell oder völlig hydrolysiert und in letzterem Falle als Glucose bestimmt[4]).

Direkte Methoden. A. Beruht auf der Unlöslichkeit der Stärke in verdünntem, etwa 60 proz. Alkohol. Die Substanz wird zuerst in lösliche Stärke umgewandelt, durch Erhitzen mit Wasser unter Druck (4 Atmosphären) und im Filtrat die Stärke mit Alkohol ausgefällt, bei 120° getrocknet und gewogen[5]).

Falls das Produkt viel Eiweißsubstanzen enthält, muß man sie mit alkoholischer Kalilauge in der Wärme behandeln. Man verdünnt jetzt mit 50 proz. Alkohol, filtriert und kocht den Rückstand mit n-Kalilauge $^1/_2$ Stunde, um die Stärke in Lösung zu bringen. Nach dem Erkalten wird mit Essigsäure angesäuert und im Filtrat die Stärke durch Alkohol abgeschieden[6]). Bei Gegenwart von Glykogen sind ebenfalls Methoden ausgearbeitet worden[7]).

B. Manchmal wird die in Lösung gebrachte Stärke mit Formaldehyd und Quecksilberchlorid gefällt[8]), noch seltener mit Bariumhydroxyd[9]). In dextrinhaltigen Flüssigkeiten wurde schon versucht, die Fällung mit Gerbsäure durchzuführen[10]).

C. Die Jodstärkebildung wurde als Grundlage einer colorimetrischen Bestimmungsmethode empfohlen[11]). In Hefen kann Stärke annähernd bestimmt werden durch Messen der abzentri-

---

[1]) S. N. Pickering, Chem. News **42**, 311 [1881].

[2]) J. Cotte, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 674 [1903].

[3]) H. Ost, Chem.-Ztg. **19**. 1501 [1895].

[4]) J. König u. W. Sutthoff, Landw. Versuchsstationen **70**, 343 [1909].

[5]) G. Baumert u. H. Bode, Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, 1074, 1111 [1900]; **14**, 401 [1901]. — H. Witte, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **7**, 65 [1904].

[6]) J. Mayerhofer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 1101 [1901]. — O. Lietz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 153 [1902].

[7]) E. Baur u. E. Polenske, Arbeiten d. Kaiserl. Gesundheitsamtes **24**, 576 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1360. — A. Kickton u. R. Murdfield, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **14**, 501 [1907]. — Über Trennung von Stärke und Glykogen vgl. noch M. Piettre, Annales de Chim. analyt. appl. **14**, 206 [1909].

[8]) L. Lindet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 1163 [1896]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **14**, 397 [1901].

[9]) A. v. Asbóth, Rep. Analit. Chem. **6**, 229 [1887]; Chem.-Ztg. **13**, 591 [1889]. — Monheim, Zeitschr. f. angew. Chemie **1**, 65, 126 [1888].

[10]) G. Burkhardt, Chem.-Ztg. **11**, 1158 [1887].

[11]) A. Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 1629 [1887]. — M. Dennstedt u. F. Voigtländer, Forschungsber. über Lebensmittel u. ihre Beziehungen zur Hygiene **2**, 173 [1895]. — F. T. Littleton, Amer. Chem. Journ. **19**, 44 [1897]. — H. Witte, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 625 [1903].

fugierten und mit Jod gefärbten Schicht der Körner im Amylometer[1]). Auch Titration mit Jodlösung wurde schon vorgeschlagen[2]).

Indirekte Bestimmungsmethoden. Als Stärke wird bestimmt jede Substanz, welche in kaltem Wasser unlöslich ist, aber durch Diastase oder überhitzten Wasserdampf löslich gemacht wird, und nach der völligen Hydrolyse Glucose liefert. Bei Gegenwart von Pentosanen müssen diese unabhängig bestimmt und aus den gefundenen Stärkemengen abgezogen werden[3]). Besonders wenn der Glucosegehalt durch Säurehydrolyse ermittelt wird, können die Resultate an Genauigkeit etwas verlieren. Aus dem Grunde soll bei Mitteilung von Stärkegehaltszahlen das Bestimmungsverfahren genau angegeben werden[4]).

A. Diastase-Verfahren nach M. Märcker[5]). Die Substanz wird $1/2$ Stunde mit etwa 30facher Menge Wasser gekocht, auf 65° abgekühlt, mit Malzauszug versetzt, 2 Stunden bei 65° gehalten, dann die ganze Operation wiederholt, endlich das drittemal aufgekocht. Das Filtrat wird nachher entweder mit Salzsäure hydrolysiert und dann die gebildete d-Glucose in üblicher Weise bestimmt, oder mit Diastase verzuckert und die Zuckermenge durch Gärung ermittelt[6]).

B. Die Substanz wird nach Reinke in Gegenwart von Milchsäure und Wasser $2^1/_2$ Stunden auf 3—5 Atmosphären erhitzt, das Filtrat bei 100° $2^1/_2$ Stunden mit Salzsäure hydrolysiert und die gebildete Glucose bestimmt[7]). Manchmal wird die Hydrolyse direkt mit Säuren vorgenommen, das Verfahren ist aber ungenau[8]). Vergleichende Hydrolyse mit Säuren oder Diastase, und sonst dieselbe Behandlung ohne Anwendung von Hydrolysierungsmitteln ist für die Ermittlung des Stärkegehaltes von Pflanzengeweben vorgeschlagen worden[9]).

C. Die Hydrolyse erfolgt nur bis zur Bildung von löslicher Stärke, und diese wird dann polarimetrisch untersucht. Am besten hat sich bewährt die Lintnersche Methode. Die Stärke wird in der Kälte in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach der Entfernung der Eiweißstoffe mit einer 8proz. Lösung von Phosphorwolframsäure die Drehung des Filtrates ermittelt[10]). Ähnliche, aber weniger empfehlenswerte Methoden sind vorgeschlagen worden durch Löslichmachen der Stärke mittels Kalilauge[11]), Kochsalzlösung[12]), Kochsalzsäure[13]), Benzoesäure oder Salicylsäure[14]), Trichloressigsäure[15]) und Citronensäure[16]).

D. Die fein gemahlene Substanz wird, um die reduzierenden Substanzen zu entfernen, mit Alkohol extrahiert, dann mit aktivem Malzextrakt behandelt und die entstehende Maltose durch Reduktion bestimmt[17]).

---

[1]) J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Aufl. 1906. S. 238.

[2]) A. Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 1629 [1887]. — J. J. Littleton, Amer. Chem. Journ. **19**, 44 [1896].

[3]) C. J. Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 725 [1898]. — St. Weiser u. A. Zaitschek, Archiv f. d. ges. Physiol. **93**, 98 [1902]; Landw. Versuchsstationen **58**, 219 [1903].

[4]) J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Aufl. 1906. S. 238.

[5]) M. Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation. 7. Aufl. 1898. S. 111.

[6]) A. Munsche, Wochenschr. f. Brauerei **11**, 795, 821 [1894].

[7]) O. Saare, Fabrikation der Kartoffelstärke. Berlin 1897. S. 491. — G. Franke, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 510 [1883].

[8]) J. Effront, Wochenschr. f. Brauerei **13**, 1278 [1896]. — Guichard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 554 [1892]. — G. Perrier u. A. Fouchet, Bulletin des Sc. Pharmacol. **15**, 305 [1908]. — E. F. Ladel, Amer. Chem. Journ. **10**, 49 [1888].

[9]) G. Pollacci, Atti dell' Istituto Botanico dell' Università di Pavia [2] **5**, 11 [1907].

[10]) C. J. Lintner, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **30**, 109 [1907]; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **14**, 205 [1907]; **16**, 509 [1908]. — E. Ewers, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **14**, 8, 150 [1908]; **15**, 8 [1909]. — J. S. Ford, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 414 [1904]. — G. Bellschner, Diss. München 1907. — Cannet u. O. Durieux, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **21**, 329 [1907]. — O. Wenglein, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **31**, 53 [1908]. — A. Scholl, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **18**, 157 [1909].

[11]) D. Crispo, Annali di chimica anal. appl. **4**, 289 [1899].

[12]) B. Gschwendner, Chem.-Ztg. **30**, 761 [1906].

[13]) Parow u. F. Neumann, Zeitschr. f. Spiritusind. **30**, 561 [1907]. — F. Schubert, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **38**, 17, 344 [1909]. — E. Ewers, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **38**, 213, 343 [1909].

[14]) A. Baudry, Zeitschr. f. Spiritusind. **15**, 41 [1892]. — Deltour, Bulletin de l'Assoc. Belg. Chimistes **6**, 154 [1893].

[15]) Biourge, Bulletin de Brasserie **1908**, Jan.

[16]) Telle, Annales de Chim. analyt. et appl. **13**, 144 [1908].

[17]) H. T. Brown u. Millar, Brewing Trade Rev. **18**, 101 [1904].

E. Der Brechungsindex der löslichen Stärke bleibt bestehen, auch bei weit fortgeschrittener Verzuckerung, worauf eine refraktometrische Bestimmung der Stärke in Cerealien ausgearbeitet wurde[1]).

Physiologische Eigenschaften: Bakterien sind oft imstande, Stärke abzubauen[2]). Kräftig wirkende Bakterien wurden auf Getreidekörnern gefunden[3]), außerdem Anthraxbacillen[4]), die „Alinitbakterien"[5]), anaerobe Buttersäureerreger[6]) und viele Milchsäurebildner[7]) bauen Stärke ab. Tuberkelbacillen[8]) verzuckern, gewisse Vibrionen, die auf Maisstengeln wohnen, vergären auch nicht verkleisterte Stärke unter Bildung von Dextrin, Alkohol und Kohlensäure[9]). Mit Kreide von Sens und mit anderen Kalksteinen konnte durch die darin enthaltenen Mikroorganismen Gärung bewirkt werden unter Bildung von Alkohol, Essigsäure, Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff[10]).

Durch die Einwirkung von Bacillus macerans entstehen neben Aceton und anderen nicht untersuchten Substanzen geringe Mengen von krystallisiertem Amylodextrin; aus Weizenstärke außerdem noch krystallisierte Amylose[11]). Bacillus amylobakter erzeugt Dextrine von $[\alpha]_D = +156$ bis $+207{,}5°$, welche durch Säuren nur langsam in Zucker umgewandelt werden[12]), außerdem 0,3% Buttersäure und 0,3% Cellulosin[13]). Bacillus suaveolens bildet aus Stärkekleister allmählich Dextrin und Glucose, wobei noch Alkohol, Aldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, außerdem wohlriechende Ätherarten entstehen[14]). Bacillus amylozymicus[15]) erzeugt Amylalkohol, Granulobakter butyricum[16]) Kohlensäure und Butylalkohol, Amylobakter butylicus und aethylicus[17]) Essigsäure, Buttersäure, Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol und etwas Aldehyd.

Einige Flechten[18]) und viele Schimmelpilze können Stärke abbauen. Aspergillus niger, glaucus[19]), Aspergillus Oryzae[20]) („Takadiastase"), Penicilliumarten[21]), Mucorineen[22]), z. B.

---

1) Lalin, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **32**, 231, 257 [1909]. — F. Kamenitzky, Chem.-Ztg. **32**, 157 [1908].

2) C. Fermi, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **12**, I, 713 [1892]. — E. Prillieux, Bulletin de la Soc. botan. [2] **31**, 187 [1879]. — J. Wortmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 287 [1882]. — G. Krabbe, Jahrb. f. wissensch. Botanik **21**, 58 [1890]. — Billing, Flora **1900**, 288. — C. Eijkman, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **29**, I, 841 [1901].

3) E. Cavazzani, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **13**, II, 587 [1893].

4) Maumus, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [9] **5**, 107 [1893].

5) B. Heinze, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **8**, II, 553 [1902].

6) Chudjakow, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **3**, II, 389 [1898]. — Schattenfroh u. Graßberger, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **4**, II, 697 [1899].

7) Hueppe, Mitteilungen d. Kaiserl. Gesundheitsamtes **2** [1884]. — Kayser, Annales de l'Inst. Pasteur **8**, 737 [1894].

8) C. Fermi, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **40**, I, 187 [1906].

9) V. Marcano, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **95**, 856 [1882].

10) A. Béchamp, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 753 [1892].

11) F. Schardinger, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **22**, II, 98 [1908].

12) A. Villiers, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 435 [1891]; **113**, 144 [1891].

13) A. Villiers, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 536 [1891].

14) Sclavo u. Gosio, Centralbl. d. Agrikulturchemie **20**, 419 [1891].

15) L. Perdrix, Annales de l'Inst. Pasteur **5**, Nr. 5 [1891].

16) Beijerinck, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 141 [1893/94].

17) E. Duclaux, Annales de l'Inst. Pasteur **9**, 811 [1895].

18) Kosmann, Bulletin de la Soc. chim. [2] **27**, 81, 251 [1877].

19) Duclaux, Chimie biolog. Paris **1893**, 193, 195, 220. — Fernbach, Bulletin de l'Assoc. Belg. des chimistes **8**, 248 [1891].

20) R. W. Atkinson, Proc. Roy. Soc. **32**, 299 [1881]. — M. Büsgen, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **3**, 66 [1885]. — Kellner, Mori u. Nagaoka, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 297 [1889]. — Effront, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 1324 [1892]. — Cohn, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **20**, 332 [1891].

21) Gosio, Botan. Centralbl. **87**, 131 [1901]; Gazzetta chimica ital. **23**, 136 [1893]. — J. Grüß, Festschrift für Schwendener. 1899. S. 189.

22) A. Calmette, Annales de l'Inst. Pasteur **6**, 604 [1892]. — J. Sangunatti, Annales de l'Inst. Pasteur **11**, 264 [1897]. — P. Vuillemin, Botan. Centralbl. **89**, 688; **90**, 159 [1902]; Revue mycol. **24**, 45 [1902]. — T. Chrzacz, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **7**, II, 326 [1901]. — Went u. Prinsen-Geerligs, Kochs Jahresber. **1894**, 152. — Eijkman, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **16**, 97 [1894]. — Lafar, Technische Mykologie Jena **1904/07**, 418, 436, 442. — U. Gayon u. E. Dubourg, Annales de l'Inst. Pasteur **1**, 532 [1887]. — M. E. Pozzi-Escot, Bulletin de l'Assoc. Belg. des chimistes **22**, 765 [1905].

Mucor alternans und circinelloides, verzuckern leicht Stärke. Die Takadiastase aus Aspergillus Oryzae wirkt auf Kartoffel, Weizen, Mais, Reisstärke anfangs rasch, später langsamer als Malzdiastase[1]). Die Wärmetönung der Hydrolyse für 1 g Stärke beträgt 1,2 Cal.[2]).

Höhere Pilze können auch Stärke verarbeiten[3]). Versuche mit Preßsäfte führten zu Dextrin und d-Glucose; Maltose war nur in sehr geringen Mengen nachzuweisen[4]).

Besonders bei den Phanerogamen sind sehr oft und in verschiedensten Pflanzenteilen Enzyme beobachtet worden, welche die unlösliche Stärke in Zucker überführen und wodurch sie resorbiert werden kann.

In Chlorophyllkörnern der Blätter erfolgt die Stärkeauflösung durch amylolytische Enzyme[5]). Alle Laubblätter, welche Stärke zu erzeugen vermögen, enthalten auch Diastase, um sie in Lösung bringen zu können[6]). 10 g der getrockneten Blätter erzeugten bei 30° in 48 Stunden folgende Mengen Maltose (in Grammen ausgedrückt) in einer 2 proz. Lösung von löslicher Stärke[7]).

Pisum sativum	240,30	Tropeolum majus	3,91
Phaseolus multiflorus	110,49	„ „	3,68
Lathyrus odoratus	100,37	„ „	4,25
„ pratensis	34,79	Helianthus annuus	3,94
Trifolium pratense	89,66	„ tuberosus	3,78
„ ochroleucum	56,21	Funkia sinensis	5,91
Vicia sativa	79,55	Allium Cepa	3,76
„ hirsuta	53,23	Hemerocallis fulva	2,07
Lotus corniculatus	19,48	Populus	3,79
Lupinus	3,51	Syringa vulgaris	2,53
Tropeolum majus	4,90	Cotyledon Umbilicus	4,61
„ „	4,96	Humulus lupulus	2,01
„ „	8,29	Hymenophyllum demissum	4,20
„ „	9,64	Hydrocharis Morsus ranae	0,26
„ „	4,25	Malz	636,60
„ „	7,43		

Im allgemeinen werden die Stärkekörner in der Pflanze langsamer gelöst als in einer Ptyalinlösung bei 40°, aber schneller als in möglichst konz. Malzauszug. Dabei bilden sich oft Rinnen, zwar immer in den weniger lichtbrechenden Schichten der Körner, welche das Eindringen des Fermentes ins Innere des Kornes erleichtern. Meistens dauert die Auflösung der Körner in der Pflanze längere Zeit. Bei der Gerste nimmt es nur 3 Tage in Anspruch.

Von Gris[8]) stammt die Beobachtung, daß die Stärke der Chlorophyllkörner bei Verdunkelung der Blätter verschwindet. Sachs[9]) wies nach, daß viele der in Mitteleuropa wachsenden Gartenpflanzen in warmen Nächten vollständig die während des Tages gespeicherte Stärke entleeren. Unter den Tropen ist ein vollständiger Verbrauch der Stärke in der Nacht nicht zu beobachten[10]). Untersuchungen über die vergleichende Zunahme und Abnahme von Stärke und Zucker in den Blättern hat Bellucci[11]) angestellt. Die Geschwindigkeit der Auflösung ist in den ersten Stunden der Nacht die größte. Die Abnahme der Stärke in abgeschnittenen Blättern ist mindestens fünfmal geringer als bei Blättern im Zusammenhange mit der Pflanze. Bei Helianthus annuus nahm die Stärke in einer Stunde pro Quadratmeter Blattoberfläche um 0,225 g, bei abgeschnittenen Blättern um 0,042 g zu. Künstliche Verminderung der

---

[1]) Stone u. Wright, Chem. Centralbl. **1897**, I, 853; **1898**, II, 896.

[2]) Brown u. Pickering, Chem. Centralbl. **1897**, II, 169.

[3]) Hartig, Zersetzungserscheinungen des Holzes. 1878. S. 23. — Ph. Kohnstamm, Beihefte z. botan. Centralbl. **10**, 90 [1901].

[4]) J. Zellner, Monatshefte f. Chemie **30**, 231, 655 [1909].

[5]) L. Brasse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **99**, 878 [1884]. — Schimper, Botan. Ztg. **1885**, 742. — Baranetzky, Die stärkeumbildenden Fermente. 1878. S. 16. — S. H. Vines, Annals of Botany **5**, 409 [1891]. — H. T. Brown u. G. H. Morris, Journ. Chem. Soc. **63/64**, 604 [1893]. — J. R. Green, Philosophical Transaction of the Royal Society **188**, 167 [1897].

[6]) A. Meyer, Untersuchungen der Stärkekörner. Jena 1895. S. 221.

[7]) Th. Brown u. H. Morris, Journ. Chem. Soc. **63/64**, 604 [1893].

[8]) Gris, Annales des Sc. natur. Botan. **8**, 179 [1857].

[9]) Sachs, Arbeiten d. botan. Inst. in Würzburg **3**, 1 [1884].

[10]) J. C. Costerus, Annales de jardin botan. de Buitenzorg **12**, 72 [1894].

[11]) G. Belucci, Justs botan. Jahresber. **1888**, I, 35.

Blätterzahl verursacht eine größere Entleerungsgeschwindigkeit der zurückgebliebenen Blätter. Ob die Stärke im Herbste aus den Blättern vor Abwurf entleert wird, ist noch nicht sicher[1]). Die Stärkeauflösung kann künstlich hervorgerufen werden dadurch, daß man die Pflanzen in kohlensäurefreie Luft bringt, wobei die Assimilationstätigkeit aufhört[2]). Allerdings für Crassulaceenblätter konnte letzteres nicht bestätigt werden, vielleicht weil hier die Möglichkeit einer Kohlensäurebildung aus organischen Säuren besteht[3]). Einige Salze bewirken schon in großer Verdünnung rasche Auflösung der Stärke in den Organen[4]). Die in den Blättern häufig vorkommenden roten Farbstoffe wurden durch H. Pick[5]) ohne wichtigere Gründe mit den Stärkeauflösungsvorgängen in Zusammenhang gebracht.

Als nächstes Lösungsprodukt ist Maltose nachgewiesen worden neben Rohrzucker, Glucose und Fructose[6]). Die Lösungsprodukte der Stärke fließen in den verschiedensten Teilen der Pflanze zu und werden nötigenfalls regeneriert[7]).

Bei der Stärkeresorption in den Knospen wurde Rohrzucker nachgewiesen[8]). In Baumstämmen sind die Auflösungsvorgänge der Stärke während der Winterruhe oft mit Fettbildung begleitet[9]). Diese Erscheinung wurde zuerst von Russow[10]) beobachtet und später durch Baranetzky und Grebintzky[11]) bestätigt. Besonders bei weichholzigen Bäumen: Tilia, Betula, Pinus silvestris, wie es Fischer fand, verschwindet die Stärke beinahe gänzlich und tritt in großen Mengen Fett auf, während bei hartholzigen Bäumen: Quercus, Corylus, Ulmus, Platanus, Pyrus, Fraxinus nur eine teilweise Auflösung des Stärkevorrates stattfindet. Übergänge bilden die meisten Coniferen und Evonymus europaeus. Die Umwandlung beginnt Ende Oktober oder Anfang November und ist bis Mitte Dezember vollendet. Ende Februar beginnt die Rückbildung der Stärke. Nach Suroz[12]) sollen die Stärkekörner vor der Fettbildung in kleine Körnchen zerfallen, zwischen welchen Fetttropfen erscheinen. Bei Betula und Prunus sollen aus Stärke große kleisterähnliche Tropfen unregelmäßiger Form entstehen, welche langsam die Jodreaktion aufgeben, dagegen mit Osmiumsäure sich schwarz färben. Der Vorgang beginnt in den älteren Zweigen und setzt sich in jüngeren fort und ist nach Salvoni protoplasmatischer Natur[13]). Niklewsky[14]) konnte die Beobachtungen von Russow und Fischer bestätigen. Außerdem gelang ihm der Nachweis, daß die Änderung des Fettgehalts auch bei konstanter Temperatur stattfindet. Die Fettschwankungen sind also nicht auf Temperaturschwankungen, aber auf eine Periodizität der Organismen zurückzuführen, während der Stärkeumsatz durch Temperatur beeinflußt werden kann.

---

[1]) C. Wehmer, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **10**, 152 [1892]; Landw. Jahrb. **21**, 513 [1892]. — J. Sachs, Flora **46**, N. F. **21**, 200 [1863]. — Fruwirth u. Zielstorff, Landw. Versuchsstationen **55**, 9 [1901]. — Tucker u. Tollens, Journ. f. Landwirtschaft **48**, 39 [1900]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2575 [1899].

[2]) Moll, Arbeiten d. botan. Inst. in Würzburg **2**, 110 [1883]. — S. Bain, University of Tenessee Record **5**, 259 [1902]. — O. Menze, Diss. Halle 1887; Botan. Ztg. **46**, 465 [1888].

[3]) Boehm, Botan. Centralbl. **37**, 198 [1889].

[4]) M. Fluri, Flora **99**, 81 [1909]; Naturwissenschaftl. Rundschau **23**, 610 [1908].

[5]) H. Pick, Botan. Centralbl. **16**, Nr. 9—12 [1883].

[6]) H. T. Brown u. G. H. Morris, Journ. Chem. Soc. **63**, 604 [1893]. — A. Petit, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **77**, 944 [1873]. — H. Macagno, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **85**, 810 [1877]. — Boettinger, Chem.-Ztg. **52**, 6 [1901]. — Attfield, Pharmac. Journ. **3**, 14, 541 [1884]. — Corenwinder, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **83**, 1238 [1876]. — A. Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **97**, 1305 [1883]; **99**, 808 [1884]; **103**, 1489 [1886]. — A. Pierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **94**, 1124 [1882]. — Marcacci, Justs botan. Jahresber. **1889**, I, 27. — G. Belucci, Justs botan. Jahresber. **1888**, I, 35. — L. Lindet, Annales agronomiques **1900**, 103.

[7]) A. Meyer, Botan. Ztg. **43**, 438 [1885].

[8]) Leclerc du Sablon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 968 [1898]. — Schulze u. Frankfurt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 511 [1896].

[9]) A. Fischer, Botan. Ztg. **46**, 405 [1888]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **4**, XCVII [1886]; Jahresber. d. wissensch. Botanik **22**, 73 [1890]. — E. Mer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **17**, 964 [1891]. — A. J. Vandevelde, Chem. Centralbl. **1898**, I, 466. — Petersen, Justs botan. Jahresber. **1896**, I, 410. — Rosenberg, Botan. Centralbl. **66**, 337 [1896].

[10]) E. Russow, Dorpater Naturforscher-Gesellschaft **6**, 492 [1882].

[11]) Baranetzky, Botan. Centralbl. **18**, 157 [1884].

[12]) Suroz, Beihefte z. botan. Centralbl. **1891**, 342. — A. J. Vandevelde, Chem. Centralbl. **1898**, I, 466.

[13]) M. Salvoni, Atti dell' Istituto botanico di Pavia [2] **11**, 5 [1905].

[14]) B. Niklewsky, Beihefte z. botan. Centralbl. **19**, 68 [1905].

Nach diesen Versuchen scheint ein direkter Zusammenhang zwischen Stärkeauflösung und Fettbildung in Baumstämmen nicht zu existieren. Zuckerlösung verhindert hier scheinbar den Lösungsvorgang der Stärke[1]).

Im Frühjahr wird nur ein kleiner Teil der Stärkevorräte der Baumstämme verbraucht und die Hauptmenge bis zur Zeit einer reichlichen Samenproduktion aufbewahrt[2]).

Über den allgemeinen Gang des Stärkeumsatzes liegen Untersuchungen von Desbarres und André[3]) vor. Der Stärkeumsatz von Acer im ersten Lebensjahr wurde näher untersucht[4]).

Stärke geht in Kartoffeln, wenn sie nahe dem Gefrierpunkte (—1°) oder von 0° bis + 6° aufbewahrt werden, in Zucker über, dabei entstehen unter Umständen auch 12% Rohrzucker und d-Glucose oder nur d-Glucose[5]).

Diese Erscheinung ist altbekannt als Süßwerden der Kartoffeln, die früher direkt auf das Erfrieren der Knollen zurückgeführt wurde[6]). Sie ist nicht bei allen Kartoffelsorten gleich stark und tritt an im Herbst frisch ausgegrabenen Knollen nicht ein, sondern nur nach mindestens einmonatlichem Lagern. Bei Temperaturen oberhalb + 9° beginnt der Vorgang nicht, und bei höherer Temperatur (20—30°) verschwindet 80% (62%) des Zuckers wieder und wird in Stärke zurückverwandelt[7]). Ähnliches wurde auch bei Brassica und in anderen Fällen beobachtet[8]).

Die Stärkeentleerung der Speicherorgane geschieht selbsttätig und vollständig, wie es an auf Gipsblöckchen befestigten Zwiebelschuppen von Allium, Hiacynthus, Rhyzomstücken von Curcuma, Iris oder Rudbeckia, Speicherwurzeln von Ranunculus asiaticus, Beta, Wurzelknollen von Dahlia bewiesen wurde[9]). In der Natur werden die Speicherorgane nicht vollständig entleert, denn die neu ausgetriebenen Laubsprossen sind bald imstande, neuen Überschuß an Stärke zu assimilieren[9]).

In vielen Fällen wurde die Gegenwart eines stärkelösenden Fermentes in Speicherorganen beobachtet[10]). Bei den Auflösungsvorgängen in den Knollen von Ranunculus Ficaria[11]) geht die Stärke von April bis Mai in Dextrin und dann in Zucker über, so daß im Sommer die Hälfte der Reservestoffe aus Zucker besteht. Bei austreibenden Kartoffelknollen[12]) wurde Rohrzucker nachgewiesen, zwar war in Gegenwart von 3—4 cm langen Trieben $^1/_9$ der Stärke gelöst. In älteren Rhyzomteilen soll die Stärke durch Mithilfe bakterieller Tätigkeit gelöst werden[13]), doch trifft dies nach Czapek wahrscheinlich nicht zu[14]).

Am meisten verbreitet sind die amylolytischen Enzyme (Diastase) in den Samen und in den Keimlingen verschiedener Mono- und Dikotyledonen, wo sie bei der Keimung und Ernährung der jungen Pflanze die Resorption der Stärke bewirken und dabei eine wichtige Rolle spielen[15]).

---

[1]) Wl. Butkewitsch, Biochem. Zeitschr. **10**, 314 [1908].

[2]) R. Hartig, Botan. Centralbl. **36**, 388 [1888]; Botan. Ztg. **1888**, 837 [1884].

[3]) Desbarres, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1879**, 946. — G. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **31**, 1222 [1900].

[4]) Hämmerle, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **19**, 538 [1901].

[5]) W. Bersch, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **25**, 766 [1896]. — R. Jaekel, Zeitschr. f. Spiritusindustrie **28**, 64 [1905].

[6]) Meyer, Jahresber. über die Resultate der physiol. Botanik **1838**, 120. — Payen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **6**, 275 [1838]. — Boussingault, Die Landwirtschaft in ihrer Beziehung zur Chemie. 1851. I, S. 256. Deutsch von Gräger.

[7]) Müller-Thurgau, Landwirtschaftl. Jahrbücher **11**, 744 [1882]; **14**, 909 [1885]. — Marcacci, Justs botan. Jahresber. **1891**, I, 47. — O. Saare, Zeitschr. f. Spiritusindustrie **8**, 454 [1885].

[8]) Z. B. Pagel u. Maercker, Centralbl. f. Agrikulturchemie **11**, 263 [1877]. — O. Rosenberg, Botan. Centralbl. **66**, 337 [1896].

[9]) K. Puriewitsch, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 207 [1896]; Jahrb. f. wissensch. Botanik **31**, 1 [1898].

[10]) Payen u. Persoz, Annales de Chim. et de Phys. [1] **53**, 73 [1833]; **56**, 337 [1833]. — Baranetzky, Die stärkeumbildenden Fermente. 1878. S. 17, 30, 57. — A. Meyer, Journ. f. Landwirtschaft **48**, 67 [1900]. — Gonnermann, Chem.-Ztg. **19**, 1806 [1895]. — A. Prunet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 1079 [1892]; **115**, 751 [1892].

[11]) Leclerc du Sablon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 913; **127**, 968 [1898].

[12]) A. Marcacci, Justs botan. Jahresber. **1891**, I, 47.

[13]) A. Meyer, Justs botan. Jahresber. **1886**, I, 134.

[14]) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 374 [1905].

[15]) J. C. Lintner u. F. Eckhardt, Journ. f. prakt. Chemie **41**, 91 [1890]. — J. C. Lintner, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **11**, 497 [1888]. — Detmer, Pflanzenphysiologie. Untersuchungen über Fermentbildung. 1883. — Johannsen, Justs botan. Jahresber. **1886**, I, 134. — Will u.

In einigen Fällen [Gerste[1]) und Phaseolus multiflorus[2])] sind die Auflösungsvorgänge während des Keimens näher verfolgt worden.

Bei der Gerste ist bis zur Erreichung des in der Malzbereitung nötigen Keimstadiums etwa 20% der vorhandenen Stärke hydrolysiert[1]). André fand bei Phaseolus multiflorus während der Keimung folgende Änderungen im Stärkegehalt[2]):

26. Juni 1899:	100 Samen	116,95 g	Trockengewicht	mit	62,07 g	Stärke
3. Juli 1899:	100 Pflänzchen	95,50 g	„	„	53,84 g	„
5. „ 1899:	100 „	99,71 g	„	„	52,40 g	„
8. „ 1899:	100 „	84,34 g	„	„	34,49 g	„
11. „ 1899:	100 „	77,89 g	„	„	20,18 g	„
15. „ 1899:	100 „	105,66 g	„	„	16,40 g	„
19. „ 1899:	100 „	133,55 g	„	„	14,61 g	„

Während der Keimung ist das Nährgewebe selbst an der Mobilisierung der Stärke beteiligt, was dadurch bewiesen wurde, daß embryofreie Endosperme ihre Stärke entleeren, wenn durch genügende Wassermengen der Diffusionsverkehr des gebildeten Zuckers nicht aufgehoben wird. Bei manchen Maisendospermen löst sich die vorhandene Stärke ebenso rasch, wie bei dem vollständigen Samen[3]).

Isolierte Gersteembryonen können mit Stärkekleister künstlich ernährt werden[4]); Embryonen von Canna indica ebenfalls[5]). Eine 1/2 proz. Stärkelösung ist unfähig, den freien Keim zu ernähren, während sie die herangewachsene Pflanze ernährt und die Entwicklung des Samens begünstigt, selbst bei Mangel an Kohlensäure[6]).

Beim Nachreifen von Mangopflaumen und Pisangfrüchten bildet sich aus Stärke Rohrzucker[7]).

Wirkung der Diastase: Die Wirkung der Diastase, besonders die der Samen und Keimlinge, auf Stärke wurde sehr oft studiert. Besonders zahlreiche und eingehende Untersuchungen liegen über die Wirkung der Malzdiastase vor, ohne daß bis jetzt der Verlauf der Hydrolyse und die dabei entstehenden Zwischenprodukte genau und endgültig festgestellt wären. Die Hydrolyse der Stärke mit Diastase wurde schon von Irvine[8]) (1785) und Kirchhoff[9]) beobachtet und bald darauf festgestellt, daß dabei als Endprodukt nicht d-Glucose[10]), sondern Maltose[11]) entsteht.

Bei den verschiedenen Stärkesorten verläuft die Hydrolyse verschieden, so daß man aus den Resultaten der Kartoffelstärke auf die übrigen keine Schlüsse ziehen kann[12]). Die Unterschiede zeigen sich auch in der Empfänglichkeit für die Einwirkung von anderen Enzymen und treten meistens in derselben Ordnung auf[13]). Gerstenstärke und Stärke anderer Cerealien werden im Gegensatz von Kartoffelstärke auch in unverkleistertem Zustand durch Diastase

---

Krauch, Landw. Versuchsstationen **23**, 77 [1879]. — Baranetzky, Stärkeumbildende Fermente. 1878. S. 14. — E. Brasse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **99**, 878 [1884]. — J. Wortmann, Botan. Ztg. **1890**, 581. — L. van der Harst, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1878**, 582. — Stingl u. Morawski, Monatshefte f. Chemie **7**, 176 [1886].

[1]) L. Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 73 [1903].

[2]) G. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 728 [1900].

[3]) Pfeffer, Berichte d. Königl. Sächs. Gesellschaft **1893**, 422. — Hansten, Flora **1894**, Ergänzungsband S. 419. — Puriewitsch, Jahrb. f. wissensch. Botanik **31**, 1 [1897]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 207 [1896].

[4]) v. Tieghem, Annales des Sc. natur. [6] **4**, 183 [1876]. — Blociszewski, Landwirtschaftl. Jahrbücher **1876**, 145.

[5]) Grüß, Landwirtschaftl. Jahrbücher **25**, 431 [1896].

[6]) G. Lefèvre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 935 [1908].

[7]) H. C. Prinsen-Geerligs, Archiv voor de Java-Suikerindustrie Nr. **5**, 267 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 257.

[8]) Zitiert bei Payen u. Persoz, Annales de Chim. et de Phys. [2] **53**, 73 [1883].

[9]) Kirchhoff, Schweiggers Journ. **15**, 389 [1815].

[10]) Guerin-Varry, Annales de Chim. et de Phys. [2] **36**, 225 [1827].

[11]) Dubrunfaut, Annales de Chim. et de Phys. [2] **21**, 187 [1822]. — De Saussure, Annales de Chim. et de Phys. [2] **11**, 379 [1819].

[12]) J. O'Sullivan, Journ. Chem. Soc. **85**, 616 [1904].

[13]) W. E. Stone, U. S. Department of Agrik. Office of Experiment Stations Bull. **34**, 29 [1896].

angegriffen[1]). Doch kann auch Kartoffelstärke angegriffen werden, wenn man die Körner zerreibt[2]).

Die Leichtigkeit der Verzuckerung steigt nach Baranetzky[3]) in folgender Reihenfolge: Buchweizen, Weizen, Bohnen, Eicheln, Kastanien, Kartoffeln, Reis; nach Stone[4]): Mais, Weizen, Kartoffeln; nach 'Sigmond[5]): Reis, Mais, Roggen, Weizen, Kartoffeln usw.

Der diastatischen Hydrolyse geht wahrscheinlich eine Wasseraufnahme der Stärkekörner vor[6]). Eine Verflüssigung findet zuerst immer statt, und die Verzuckerung verläuft unabhängig von dem ersten Vorgang[7]). Einzelne Diastasen, z. B. die Wurzeldiastase, verflüssigen nur die Stärke, ohne sie zu verzuckern[8]).

Für Verflüssigungstemperatur nach der Verkleisterung fand 'Sigmond[5]) bei Reis 83°, Mais 70°, Roggen 60°, Weizen 65°, Kartoffeln 60° usw. und erhielt unter sonst gleichen Bedingungen eine Verzuckerung von 25,3, 63,5, 91,3, 94,2 bzw. 93,1%. Diese Zahlen weichen von denen anderer Forscher sehr stark ab[9]).

Zur Bestimmung des Stärkeverflüssigungsvermögens sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden[10]). Die Methode von Effront[11]), welche die Verflüssigung bei 80° vornimmt, ist nicht genau und weniger empfindlich als die von Chrzaszcz[10]). — Die von Lintner und Sollied[12]) ist besser, bei kleinen Stärkemengen wird aber wenig empfindlich. Die besten sind die Verfahren von Pollak[13]) und von Fernbach und Wolff[14]). Das erste beruht darauf, daß ein Tropfen konz. Alkali in dem mit Malzauszug versetzten Stärkekleister völlig auseinanderfließt, wenn die Stärke gelöst ist; im umgekehrten Falle dagegen in unveränderter Form zu Boden fällt. Die Methode gewinnt an Genauigkeit, wenn man statt nach der ursprünglichen Vorschrift nicht bei 37°, sondern bei 60—65° arbeitet[15]). Roggenauszug zeigte nach dieser Methode ebenfalls ein Optimum der Verflüssigung bei 60—65°, jedoch, im Gegensatz zu Malzauszügen, ein starkes Abfallen der Verflüssigung bei niederer Temperatur, während höhere Temperaturen günstig sind[15]). Die Methode von Fernbach und Wolff beruht auf der Bestimmung der Viscosität, welche aus der Ausflußgeschwindigkeit der Lösung ermittelt wird. Die optimalen Bedingungen sind: Anwendung von 100 ccm 4proz. Stärkekleisters, 2 ccm Auszug und eine Temperatur von 60—65°[15]).

Das Zusammenwirken der verschiedenen Enzyme, die in Diastaselösungen wahrscheinlich vorkommen, ist der Grund, daß die Diastasen verschiedener Getreidearten und auch die derselben Art, aber unter verschiedenen Vegetationen und Entwicklungsbedingungen, bald ein vorwiegend verflüssigendes, bald ein verzuckerndes Vermögen besitzen[16]).

Die diastatische Verflüssigung unterliegt denselben Einflüssen wie die unter Druck[17]) und ist sehr empfindlich besonders auf kleine Mengen fremder Substanzen, die sich oft schon in

---

[1]) A. R. Ling, Chem. News **88**, 168 [1903]. — C. J. Lintner jun., Wochenschr. f. Brauerei **7**, 22 [1890]. — E. v. 'Sigmond, Wochenschr. f. Brauerei **14**, 412 [1897]. — Dubrunfaut, Annales de Chim. et de Phys. [2] **21**, 178 [1822].

[2]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 376 [1904].

[3]) Baranetzky, Die stärkeumbildenden Fermente in den Pflanzen. Leipzig 1878.

[4]) W. E. Stone, U. S. Department of Agrik. Office of Experiment Stations Bull. **34**, 29 [1896].

[5]) E. v. 'Sigmond, Chem. Centralbl. **1897**, II, 614.

[6]) Em. Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 71 [1887].

[7]) Cuisinier, La sucrerie indigène et colonial **23**, 325 [1879]. — Schulze u. Märcker, Chem. Centralbl. **1874**, 649. — Kjeldahl, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 727 [1892]. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 576 [1887]. — Moritz u. Glendinning, Journ. Chem. Soc. **61/62**, 689 [1892]. — Fernbach, Chem.-Ztg. **24**, 686 [1900].

[8]) E. Fürstl u. Teichek, Die chemische Industrie **27**, 270 [1904].

[9]) B. Lintner, Chem. Centralbl. **1890**, I, 500, 887.

[10]) T. Chrzaszcz, Zeitschr. f. Spiritusind. **32**, 520, 535, 544, 556, 569, 578 [1909]

[11]) Effront, Les Enzymes. S. 228.

[12]) Lintner u. Sollied, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **26**, 329 [1903].

[13]) Pollak, Wochenschr. f. Brauerei **20**, 595 [1903].

[14]) Fernbach u. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1403 [1905].

[15]) T. Chrzaszcz u. S. Pierożek, Zeitschr. f. Spiritusind. **33**, 66, 98, 132, 145 [1910]; Wochenschrift f. Brauerei **27**, 151—153, 163—166 [1910].

[16]) Dubrunfaut, Annales de Chim. et de Phys. [3] **21**, 178 [1822]. — J. Szilágyi, Chem.-Ztg. **15**, 349 [1891]. — Morawski u. Stingl, Monatshefte f. Chemie **7**, 182 [1886]. — Lintner, Chem. Centralbl. **1889**, II, 845; Journ. f. prakt. Chemie [2] **41**, 91 [1890]. — Ling u. Davis, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1223.

[17]) A. Fernbach u. J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 261 [1907].

der Stärke selbst, je nach ihrer Herkunft und Zubereitung, vorfinden. Die Hydrolyse wird durch minimale Säuremengen befördert[1]), während ein kleiner Überschuß schon hemmend wirkt, so 0,15% Citronensäure, Weinsäure oder Essigsäure[2]), 0,10% Salicylsäure[3]) und schon 0,01% Milchsäure oder Buttersäure[4]). Spuren Fluorammonium, Fluornatrium begünstigen die Hydrolyse, vielleicht weil dadurch die Milch- und Buttersäuregärung aufgehoben wird[5]); dieselbe Wirkung kommt minimalen Mengen schwefliger Säure und Sulfiten zu, die in großen Mengen sehr schädlich sind[6]). Ohne Einfluß sind Borsäure und Blausäure[7]), nach Fermi und Pernossi[8]) Schwefelwasserstoff. Nach Seyfert[9]) ist der letztere schädlich.

Kohlensäure soll nach einigen Forschern[10]) in geringer Menge neutral sein, nach anderen günstig, in größeren Mengen aber schädlich[11]). Die verschiedenen Zusätze begünstigen die diastatischen Einflüsse oft dadurch, daß sie die in der Stärke ursprünglich vorhandene oder von Glas herrührende Alkalinität abstumpfen[12]). Der schädigende Einfluß von überschüssigen Säuren wird vermindert durch Gegenwart von Pepton oder Eiweiß[13]) und von vielen Neutralsalzen[14]). Kleine Mengen der Chloride, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Vanadate und Alaune der Alkalien und alkalischen Erden sind oft günstig[15]).

Alkalien sind auch in kleinen Mengen schädlich[16]), ebenso alkalisch reagierende Salze: Borax[17]), Bleiessig[18]), sogar alkalisch reagierendes Brunnenwasser[19]), außerdem Chlorcalcium, Chlorbarium, größere Zusätze von Sulfaten, Phosphaten, Alaunen und besonders Sulfaten, Nitraten und Chloriden der Schwermetalle[20]). Gips übt besonders bei vorher abgeschwächten Diastasen eine hemmende Wirkung unter Bildung von unvergärbaren Produkten, welche durch Mucor amylomyces Rouxii wieder in leicht vergärbare übergeführt werden können[21]). Asparagin, Glycin, Alanin allein oder mit kleinen Mengen Kohlensäure oder Milchsäure, auch Pikrinsäure wirken günstig[22]). Schwache Formaldehydlösungen fördern die Hydrolyse[23]),

---

[1]) Kjeldahl, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 727 [1881]. — Detmer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 1 [1883]. — Duggan, Amer. Chem. Journ. **7**, 306 [1885]. — Krawkow, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 484 [1889].

[2]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895.

[3]) Mrotschowsky, Chem. Centralbl. **1890**, I, 882. — Weber, Chem. Centralbl. **1892**, I, 901.

[4]) Delbrück, Chem. Centralbl. **1892**, I, 663. — Ebstein u. Schulze, Chem. Centralbl. **1894**, I, 177.

[5]) Effront, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, Ref. 154 [1886]; Moniteur scient. [4] **4**, 449 [1890]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 149, 734 [1891].

[6]) Heinzelmann, Chem. Centralbl. **1890**, I, 851.

[7]) Crispo, Chem. Centralbl. **1897**, II, 500.

[8]) Fermi u. Pernossi, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **15**, 229 [1894].

[9]) Seyfert, Chem.-Ztg. **22**, Ref. 147 [1898].

[10]) Baswitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1443 [1878]; **12**, 1827 [1879]. — Ebstein u. Schulze, Chem. Centralbl. **1894**, I, 177. — Schurbeck, Chem. Centralbl. **1894**, II, 248.

[11]) Detmer, Landw. Jahrbücher **10**, 579 [1881]. — Müller-Thurgau, Landw. Jahrbücher **14**, 805 [1885]. — Mohr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1024 [1902].

[12]) J. S. Ford, Zeitschr. f. Spiritusind. **28**, Nr. 1—4 [1905].

[13]) Landwehr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, Ref. 846 [1886]. — Krawkow, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 484 [1889].

[14]) Duggan, Chem. News **54**, 68 [1886]. — Word, Amer. Chem. Journ. **16**, 313 [1894].

[15]) Ebstein u. Schulze, Chem. Centralbl. **1894**, I, 177. — Effront, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 1324 [1892]. — Grüß, Chem.-Ztg. **19**, Ref. 71 [1895]. — Lintner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **41**, 91 [1890].

[16]) Nasse, Archiv f. d. ges. Physiol. **11**, 138 [1875]. — Lintner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 481 [1887]. — Detmer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 1 [1883]. — Duggan, Amer. Chem. Journ. **7**, 306 [1885].

[17]) Weber, Chem. Centralbl. **1892**, I, 901.

[18]) Seyffert, Chem.-Ztg. **22**, Ref. 147 [1898].

[19]) Terrat, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **6**, 494 [1897].

[20]) Bokorny, Chem.-Ztg. **24**, 1113 [1900]. — Mrotschowsky, Chem. Centralbl. **1890**, I, 882. — P. Petit, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 1247 [1905].

[21]) W. Windisch u. H. Boden, Wochenschr. f. Brauerei **21**, 775, 787, 799, 823, 835 [1904].

[22]) J. Effront, Moniteur scient. [4] **18**, 561 [1904]. — Mohr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1024 [1902]. — J. S. Ford u. J. M. Gouthrie, Journ. Chem. Soc. **89**, 76 [1906]. — J. S. Ford, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 414 [1904].

[23]) Somló u. Laszlóffy, Österr. Chem.-Ztg. **7**, 126 [1904].

größere Formaldehydmengen und Hydroxylamin sind schädlich[1]). Gegenwart von Atropin[2]) und von Pepsin ebenfalls[3]). Näheres siehe bei Diastase.

Das Temperaturoptimum der Hydrolyse ist nach Dubrunfaut[4]) und Cuisinier[5]) 40—48°, nach Brown und Heron[6]) 45°, nach Petit[7]) 47°, nach Blaswitz[8]), Lintner[9]) und Szilágyi[10]) 50°, Wood[11]) 54°, Bücheler 57—59°[12]), Kjeldahl[13]) 54—63°. Die Temperatur der günstigsten Wirkung der Amylase hängt nicht von der Wirkung im allgemeinen ab, auch nicht von der Herkunft, und ist aus gekeimtem und ungekeimtem Getreide gleich. Die optimale Verzuckerung von 1 proz. Stärkelösung liegt zwischen 50—55°. Die Amylase des ungekeimten und gekeimten Getreides unterscheidet sich nur durch die Wirkungsenergie[14]).

Normale Diastase hydrolysiert nach Krabbe[15]) schon bei —3°, nach Müller, Thurgau und Schwarzer[16]) bei 0°, und ist bei 15—20° schon lebhaft wirksam[9]). Diastase nach 12stündigem Vorwärmen auf 68° wird abgeschwächt. Anfangs verzuckert sie die Stärke ebenso rasch wie die gewöhnliche, kann aber den Abbau nicht vollenden[17]).

Druckvermehrung bis zu 2 Atmosphären wirkt beschleunigend[18]), und ein Druck bis 5 Atmosphären ist noch nicht schädlich[19]). Das Maximum der Maltosebildung soll bei 47° eintreten. Oberhalb 65° bilden sich hauptsächlich Dextrine[20]).

Der Verlauf der Umwandlung der Stärke durch Diastase ist kein einfacher[21]) und folgt nicht dem reinen Gesetze der Massenwirkung[22]). In einer 3 proz. Lösung ist die Hydrolyse, bis etwa 30—40% der Stärke sich umgesetzt hat, eine lineare Funktion der Zeit, der überbleibende Teil der Kurve ist annähernd logarithmisch[23]). Nach Osborne[24]) führt 1 T. Diastase bei 20° in einer Stunde 2000 T. gelöste Stärke in Maltose und gleichzeitig noch mehr Stärke in Dextrine über. Ein Tropfen der Diastaselösung von Wroblewsky[25]) verzuckert in 2—3 Minuten bis 0,1 g gelöste Stärke. Die Hydrolysierungswärme ist bei Malzdiastase +2,50 Cal. pro Gramm Stärke[26]). Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Dichte der Lösungen, spezifische Drehung und Kupferreduktionsvermögen während der diastatischen Hydrolyse haben Brown, Morris und Millar angestellt. Für jedes Gemisch oder Fraktion der Pro-

---

1) O. Loew, Journ. f. prakt. Chemie **37**, 101 [1888].
2) Detmer, Landw. Jahrbücher **10**, 757 [1881].
3) Wroblewski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 173 [1898].
4) Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **66**, 274 [1868].
5) Cuisinier, La sucrerie indigène et coloniale **23**, 325 [1879].
6) Brown u. Heron, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **299**, 201 [1897].
7) Petit, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 132 [1896].
8) M. Blaswitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1827 [1879].
9) Lintner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 481 [1887].
10) J. Szilágyi, Chem.-Ztg. **15**, 349 [1891].
11) Wood, Amer. Chem. Journ. **16**, 313 [1894].
12) Bücheler, Chem.-Ztg. **23**, Ref. 10 [1899].
13) Kjeldahl, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 727 [1892].
14) T. Chrzaszcz, Zeitschr. f. Spiritusind. **32**, 520, 535, 544, 556, 569, 578 [1909]; **33**, 66, 98, 132, 145 [1910]; Wochenschr. f. Brauerei **27**, 151—153, 163—166 [1910].
15) Krabbe, Jahrb. f. wissensch. Botanik **21**, Heft 4, 61 [1890]. — Detmer, Fermentbildung. 1883. S. 31.
16) Müller, Thurgau u. Schwarzer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **1**, 218 [1870].
17) E. Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 576 [1887]. — Schwarzer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **1**, 212 [1870]. — E. Moritz u. T. A. Glendinning, Journ. Chem. Soc. **61/62**, 689 [1892]. — Lintner, Kochs Jahresber. **1892**, 254. — Windisch, Wochenschr. f. Brauerei **9**, 537 [1892]. — A. R. Ling u. B. F. Davis, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1223; Chem.-Ztg. **27**, 1257 [1903].
18) L. Brasse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 454 [1884].
19) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895.
20) A. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2120 [1879].
21) Prior, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 455 [1902].
22) Duclaux, Chem. Centralbl. **1898**, I, 899.
23) H. T. Brown u. T. A. Glendinning, Journ. Chem. Soc. **81**, 388 [1902]. — W. A. Noyes, G. Crawford, Ch. H. Jumper, E. L. Flory u. R. B. Arnold, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 266 [1903]. — J. S. Ford, Journ. Chem. Soc. **85**, 980 [1904].
24) Osborne, Amer. Chem. Journ. **17**, 587 [1895].
25) Wroblewsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1130 [1898].
26) H. T. Brown u. Sp. Pickering, Journ. Chem. Soc. **71**, 785 [1897].

dukte ist $[\alpha]_D = 202° - 64$ R, wo R das auf Maltose bezogene Reduktionsvermögen in Prozenten bedeutet und 202° die Drehung der löslichen Stärke ist[1]).

Was die Produkte der Hydrolyse anbelangt, so weichen die zahlreichen Versuche so stark voneinander ab, daß die Übersicht sehr erschwert wird.

Die meisten Untersuchungen mit Malzdiastase stimmen darin überein, daß als Endprodukt der Hydrolyse Maltose auftritt, doch wurde oft die Gegenwart von Glucose auch beschrieben. Was die Zwischenprodukte anbelangt, so behaupten einige Forscher, daß nur ein einziges Dextrin existiere, und die neueren Arbeiten von Maquenne und seinen Mitarbeitern scheinen diese Auffassung zu begünstigen[2]). O'Sullivan[3]) erhielt unterhalb 63° etwa $^2/_3$ Maltose und $^1/_3$ Dextrin, bei 64—68° $^1/_3$ Maltose und $^2/_3$ Dextrin, oberhalb 68° etwa $^1/_6$ Maltose und $^5/_6$ Dextrin. Pottevin nimmt auch nur ein Dextrin an, welches sich in Maltose spaltet und erklärt die Differenzen, welche in den Eigenschaften des Dextrins auftreten, nur mit dem verschiedenen physikalischen Zustand, welcher auch die unregelmäßige Hydrolyse der Stärke verursacht[4]).

Nach Mehring sollen zwei Dextrine vorhanden sein, von denen das eine (Dextrin α) zu Maltose gespalten wird, das andere (Dextrin β) unverändert bleibt[5]).

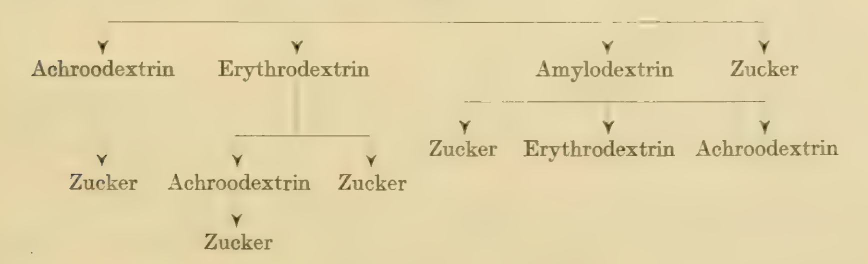
Nach Musculus und Gruber sollen sukzessive Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin α, β und γ, schließlich Maltose entstehen[6]). Brown und Heron nahmen in ihren älteren Arbeiten sieben verschiedene Erythrodextrine und zwei Achroodextrine an[7]).

Mittelmeier unterschied zwei chemisch verschiedene Amylodextrine als nächste Abbauprodukte, von denen das eine viel rascher weiter umgewandelt wird als das andere[8]).

Petit erhielt durch wiederholte Behandlung mit sehr wirksamer Diastase zuerst bei 70°, dann bei 50—55° außer Maltose ein bestimmtes Dextrin, welches mit den anderen in der Literatur beschriebenen Dextrinen nicht identifizierbar ist[9]).

Bülow[10]) untersuchte die Barytverbindungen der entstehenden Dextrine, sowie das Verhalten dieser Stoffe gegen das polarisierte Licht, und auf Grund derselben wollte er Schlüsse auf die relative Molekulargröße der verschiedenen Produkte ziehen.

Moreau, der die Hydrolysenprodukte durch Fällung mit Alkohol und Bariumhydroxyd isolierte, zog aus seinen Befunden den Schluß, daß im Anfangsstadium der Hydrolyse eine gleichzeitige Bildung aller Arten von Dextrinen und von Zucker eintritt, in einem späteren Stadium wandeln sich die Dextrine von hohem Molekulargewicht in niedere Arten und in Zucker um, wie folgendes Schema zeigt:



---

1) H. T. Brown, G. H. Morris u. J. H. Millar, Journ. Chem. Soc. **71**, 72 [1897].

2) H. Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1501 [1895]. — A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 39. — A. Schifferer, Wochenschr. f. Brauerei **9**, 1114 [1892]. — Brown u. Millar. Journ. Chem. Soc. **75**, 315 [1899]. — Brown u. Heron, Journ. Chem. Soc. **35**, 596 [1879]. — O'Sullivan, Bulletin de la Soc. chim. [2] **32**, 494 [1879]. — Bondonneau, Bulletin de la Soc. chim. [2] **25**, 2 [1876]. — P. Petit, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1176 [1899]; **131**, 453 [1900]. — Fernbach, Chem.-Ztg. **24**, 686 [1900].

3) O'Sullivan, Bulletin de la Soc. chim. [2] **32**, 494 [1879].

4) H. Pottevin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1218 [1898].

5) v. Mehring, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 185 [1881].

6) Musculus u. Gruber, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 117 [1878/79]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 1549 [1878].

7) H. T. Brown u. J. Heron, Journ. Chem. Soc. **35**, 596 [1879].

8) H. Mittelmeier, Mitteil. d. österr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien **1895**, Heft 5.

9) P. Petit, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1176 [1899].

10) K. Bülow, Archiv f. d. ges. Physiol. **62**, 131 [1896].

Außerdem soll ein Rückstand unbestimmter Art bleiben[1]).

Nach einigen Forschern soll bei der diastatischen Hydrolyse außer Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin als Zwischenprodukt noch Isomaltose auftreten[2]).

Die Bildung der Isomaltose war oft Gegenstand der Untersuchung. Nach der Ansicht von vielen soll sie im weiteren Verlauf der Hydrolyse in Maltose übergehen[3]) (ausgenommen der Ansicht von Mittelmeier)[4]). Nach anderen soll wieder keine Isomaltose, aber d-Glucose[5]) vorhanden sein. Letztere soll aber erscheinen, nur wenn die Diastaselösung zuvor auf 70° erhitzt war[6]).

A. Meyer stellte folgendes Spaltungsschema der diastatischen Hydrolyse auf:

α-Amylose (Farinose) β-Amylose (Granulose)

↓

β-Amylose

↘   ↙

Amylodextrin

↙   ↘

Dextrin   Isomaltose

↓   ↓

Maltose   Maltose

Eine Stütze findet diese Hypothese in der Tatsache, daß Amylodextrin bei 55° schon in einer Stunde vollständig gespalten wird, während Dextrin die 30fache Zeit zur Spaltung in Maltose braucht[7]).

Nach Brown, Heron und Morris treten zwischen den Spaltungsprodukten sog. Amyloine auf. Diese sollen eigentümliche Doppelverbindungen von einem eigentlichen Dextrin mit Maltose sein, welche durch Alkohol-Wassermischungen oder durch Dialyse nicht in die beiden Komponenten zerlegt werden können. Sie reduzieren Fehlingsche Lösung, werden von den Bierhefen fast nicht vergoren und seien die Ursache der Nachgärung des lagernden Bieres[8]).

Bei der begrenzten Einwirkung von Diastase bei 40° sollen Maltodextrine entstehen[9]), welche mit sukzessive abnehmendem Molekulargewicht und Drehungsvermögen ein zunehmendes Reduktionsvermögen zeigen. Mit einem zuvor auf 78° erhitzten Malzauszug ist nach 216 Stunden nur Maltodextrin vorhanden[10]). Bei der Behandlung von Stärkekleister bei 70° mit der aus hellem, bei höherer Temperatur gedarrtem Brauermalz bereiteten Diastase sollte sogar eine Triose entstehen[11]).

Alle diese Versuche scheinen aber sehr unsicher zu sein, und die meist dürftigen Angaben über die Bedingungen der Hydrolyse erschweren oft sogar die Nachprüfung der Resultate.

Die Hydrolysen von Maquenne und seinen Mitarbeitern sind unter solchen Bedingungen angestellt, daß sie als sichersten betrachtet werden können. Zuvor bei 150° in Lösung gebrachte

---

[1]) J. Moreau, Annales de la Soc. Roy. des Sc. méd. et natur. de Bruxelles **12**, Heft 3 [1904]; Wochenschr. f. Brauerei **22**, 37, 49, 72 [1905].

[2]) C. J. Lintner u. G. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893]. — J. Moreau, Wochenschr. f. Brauerei **22**, 37, 49, 72 [1905].

[3]) Prior, Zeitschr. f. angew. Chemie **5**, 872 [1892]. — Schifferer, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 167 [1892]. — Hiepe, Chem. Centralbl. **1894**, I, 117. — Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3060 [1890]; **26**, 2930 [1893]. — C. J. Lintner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 293 [1894].

[4]) H. Mittelmeier, Mitteil. d. österr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien **1895**, Heft 7.

[5]) F. Grüters, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 1169 [1904]. — Musculus u. Gruber, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **23**, 1459 [1879]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 177 [1878/79]. — v. Mehring, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 185 [1881]. — Külz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 365 [1881]. — A. R. Ling u. B. F. Davis, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1223; Journ. Chem. Soc. **85**, 16 [1904]. — A. R. Ling, Chem. News **88**, 168, 179 [1904].

[6]) Prior, Chem. Centralbl. **1904**, II, 923.

[7]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 75.

[8]) H. T. Brown u. Morris, Transaction Labor. Cl. **3**, 81—89 [1890]; Chem. Centralbl. **1890**, I. 845. — H. Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1502 [1895].

[9]) A. R. Ling u. J. L. Baker, Journ. Chem. Soc. **71**, 517 [1897].

[10]) V. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 212 [1902].

[11]) A. R. Ling u. J. L. Baker, Chem. News **71**, 71 [1895]; **72**, 45 [1895].

Stärke gibt bei 45° nach 30 Minuten 84,56%, nach 3 Stunden 91,55% und nach 48 Stunden 100,4% Maltose und ist dabei das einzige Spaltungsprodukt entgegen den Angaben früherer Forscher[1]).

Brown und Morris und alle älteren Autoren erhielten bei der gewöhnlichen Hydrolyse meistens nur 80% Maltose[2]), und schon bei einer Bildung von 66—68% Maltose trat eine bedeutende Verlangsamung oder sogar Stillstand ein[3]). Dieser Zeitpunkt ist bei Anwendung von 20% der Stärke an leichtem Darrmalz schon nach 10—20 Minuten erreicht[4]). Mit zuvor durch 12stündiges Erhitzen auf 68° abgeschwächte Diastase ist unfähig, mehr als 30% Maltose zu bilden[5]). Bei 69—70° entsteht fast gar keine Maltose[6]). Höhere Maltoseproduktion als 80% konnte man nur unter besonders günstigen und nicht streng kontrollierbaren Bedingungen erhalten[7]).

Wenn man aber bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, so verläuft die Hydrolyse viel rascher und nahezu quantitativ bis zu Ende unter Bildung von Maltose; man muß nur zuerst den Kleister mit Schwefelsäure neutralisieren und dann dem Malzauszug noch so viel Schwefelsäure zusetzen, daß er zu $^1/_3$ oder $^2/_5$ neutralisiert ist, unter Benutzung von Methylorange als Indicator, wobei der Auszug aktiviert wird[8]).

Wenn man bei 50° arbeitet, so kann die Hydrolyse gleichfalls durch Schwefelsäurezusatz zu Ende geführt werden. Die Neutralisation, besonders in dem Zeitpunkt, als die Jodreaktion verschwindet, beschleunigt beträchtlich den Vorgang[9]).

Wird während der Hydrolyse die Oberfläche mit Toluol oder Vaselinöl beschichtet, so steigt der Dextringehalt und die Bildung der Maltose bleibt zurück. Rühren ist auch von Einfluß auf die Verzuckerung[10]).

Diastase mit Hefe vereinigt, zersetzt etwa dreimal so viel Stärke als Diastase allein, aber die Wirkung tritt nur ein bei Stärkesorten, die auch, ohne verkleistert zu werden, durch Diastase hydrolysiert werden können[11]).

Bei der Einwirkung von Diastase aus ungekeimter Gerste bei 50° soll das Reaktionsprodukt anfangs α-Amylodextrin und Maltose, später auch Glucose, aber keine anderen Dextrine enthalten[12]). Gerstendiastase soll innerhalb 2—3 Stunden bei 50° α-Amylodextrin und Maltose erzeugen[12]). Zuvor auf 150° erhitzte Stärke gibt bei 45° mit Gerstenauszug nach 3 Stunden 69—84%, nach 48 Stunden 76,28% Maltose, und dieses ist wahrscheinlich das einzige Spaltungsprodukt entgegen den widersprechenden Angaben älterer Forscher[13]). Wenn der Gerstenauszug zuvor längere Zeit, etwa 25—60 Tage, gestanden hatte, kann er bei 30° die Hydrolyse rascher und vollständig zu Ende führen und somit auf Dextrine einwirken, die bei 45° keiner weiteren Umwandlung fähig sind[14]). Gerstenauszug wirkt bei Ausschluß verflüssigender Diastasen auf die verschiedenen Getreidestärkearten viel rascher als auf Kartoffelstärke[15]).

---

[1]) J. Wolff u. A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 645 [1907].

[2]) H. T. Brown u. Morris, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 72 [1885]. — C. J. Lintner, Chem.-Ztg. **12**, 912 [1888]. — Dubrunfaut, Annales de Chim. et de Phys. [2] **21**, 178 [1822].

[3]) Kjeldahl, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 727 [1892]. — O'Sullivan, Bulletin de la Soc. chim. [2] **32**, 494 [1879]. — Schifferer, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 167 [1892].

[4]) C. J. Lintner u. G. Düll, Chem.-Ztg. **17**, 1340 [1893].

[5]) Effront-Mohr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1026 [1902].

[6]) Schifferer, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 167 [1892]. — Davis u. Ling, Chem.-Ztg. **27**, 1257 [1903].

[7]) Dubrunfaut, Annales de Chim. et de Phys. [3] **21**, 178 [1822]. — Cuisinier, Chem.-Ztg. **11**, Ref. 95 [1879]. — Brown u. Heron, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **299**, 201 [1898]. — Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. **47**, 527 [1885]. — Effront, Moniteur scient. **35**, 449 [1890]. — Märcker, La sucrerie indigène et coloniale **27**, 341 [1883]. — Dott, Chem. Centralbl. **1893**, II, 825.

[8]) L. Maquenne u. E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 124 [1906].

[9]) A. Fernbach u. J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1216 [1906].

[10]) E. Emslander, Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide **2**, 308 [1908].

[11]) G. H. Morris, Journ. Chem. Soc. **79**, 1085 [1901].

[12]) J. L. Baker, Journ. Chem. Soc. **81**, 1177 [1902].

[13]) J. Wolff u. A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 645 [1907].

[14]) A. Fernbach u. J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 80 [1907].

[15]) A. Fernbach u. J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1067 [1905].

Wirkung von Ptyalin: Das Temperaturoptimum der Hydrolyse ist nach Lenberg und Georgiewsky[1]) 40°, nach Chittenden und Martin 40—45°, nach Bourquelot zwischen 53 und 58°; oberhalb 58° wird die Wirkung schwächer und hört bei 71° auf[2]).

Auf Stärkekleister wirkt Ptyalin bei 40° fast momentan ein, so daß, schon nach einmaligem Umschütteln von 10 ccm 1 proz. Stärkelösung mit 1 ccm Ptyalinlösung, durch Jod keine Stärke mehr nachweisbar ist[3]). Auch beim Kauen von Stärke geht diese fast augenblicklich bis zu 80—100% in Zucker über, die Wirkung steht demnach der des Pankreassaftes nicht nach[4]). Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verzuckerung von 1 g Stärke in 2—8 proz. Lösung durch 1 bzw. 5 ccm menschlichen Mundspeichel binnen 15 bzw. 6 Stunden ebenfalls vollständig[5]). 2 g Stärke als Kleister werden durch 1 ccm Speichel schon binnen 30 Sekunden und in Form feingepulverter Kartoffelstärke bereits binnen wenig Minuten verflüssigt[6]). Bei 40° werden nach Lenberg[1]) Reis, Weizen, Mais, Arowroot und Kartoffelstärke mit steigender Leichtigkeit hydrolysiert; nach Hammarsten[6]) Kartoffel, Erbsen, Weizen, Gerste, Hafer, Roggen, Mais; nach Stone[7]) Reis, Weizen, Mais und Kartoffelstärke.

Die Zuckerproduktion in derselben Zeit ist auch verschieden. Maisstärke wird verhältnismäßig rasch verzuckert und liefert dabei die größten Mengen Zucker[8]). Speichel der Ohrspeicheldrüse ist unter sonst gleichen Bedingungen wirksamer als derjenige der unteren Kinnladendrüse. Das Gemisch der beiden hydrolysiert nicht besser, als es den beiden einzelnen entspricht[9]).

Nach Külz und Vogel[10]) entsteht desto mehr Zucker, je größer der Überschuß an Ptyalin und je länger die Berührungszeit ist, während nach Billfeld[11]) die nach einer gegebenen Zeit gebildete Zuckermenge unabhängig ist von der Enzymmenge und von der Konzentration der Stärkelösung, aber proportional der angewandten Stärkemenge. Die Wirkung bleibt ungeschwächt, wenn das Auskoagulieren des Eiweißes verhindert wird[12]).

Minimale Zusätze von Säuren (unter 0,002 normal) fördern die Hydrolyse der Stärke, ein kleiner Überschuß (schon unter 0,01%) ist hemmend, auch wenn die Säure schwach ist: Kohlensäure, Salicylsäure usw.[13]). Sehr schädlich ist Oxalsäure, am wenigsten Essigsäure[14]). Auch hier schützt ein wenig Pepton oder Eiweiß. Sehr nachteilig sind Alkalien, alkalisch reagierende Salze[15]), außerdem Chloride, Fluoride, Nitrate und Sulfate der Alkalimetalle in Mengen, die 0,025—0,030% überschreiten[16]). Uranylnitrat hemmt schon in 0,0001 proz. Lösung[17]). Kleine Mengen der Halogenderivate der Alkalimetalle, besonders des Kaliums, sind günstig[18]); auch gewisse Vanadinverbindungen[19]). Der Einfluß dieser Verbindungen hängt hauptsächlich von ihrem Dissoziationszustande ab[20]). Borsäure ist indifferent[21]).

---

[1]) Lenberg u. Georgiewsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 76 [1876].

[2]) E. Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 71 [1887]. — R. H. Chittenden u. W. Martin, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1885**, 263.

[3]) E. Salkowsky, Virchows Archiv **120**, 325 [1889].

[4]) J. Müller, Medizin. Woche **1901**, 80; Verhandl. d. Kongr. f. inn. Medizin **19**, 321 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 637; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1901**, 495. — A. Hensay, Münch. med. Wochenschr. **48**, 1208 [1901].

[5]) Hamburger, Archiv f. d. ges. Physiol. **60**, 453 [1895].

[6]) Hammarsten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1988 [1883].

[7]) Stone, Chem. Centralbl. **1897**, I, 853.

[8]) L. Solera, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1878**, 236.

[9]) Mestrezat, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 711 [1908].

[10]) E. Külz u. J. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **31**, 108 [1894].

[11]) Billfeld, Zeitschr. f. Biol. **41**, I, 350 [1901].

[12]) E. Starkenstein, Biochem. Zeitschr. **24**, 191 [1910].

[13]) Chittenden u. Ely, Amer. Chem. Journ. **34**, 107 [1882]; **35**, 329 [1883]. — Hammarsten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1988 [1883]. — John, Archiv f. pathol. Anatomie **122**, 271 [1890]. — Schierbeck, Chem. Centralbl. **1893**, I, 745. — Griffiths, Chem. News **53**, 28 [1886]. — Weber, Chem. Centralbl. **1892**, I, 901.

[14]) O. John, Archiv f. pathol. Anatomie **122**, 271 [1890].

[15]) Chittenden u. Smith, Chem. News **53**, 109, 137 [1886]. — O. John, Archiv f. pathol. Anat. **122**, 271 [1890].

[16]) Pfeiffer, Chem. Centralbl. **1885**, 26. — Sticker, Chem. Centralbl. **1889**, I, 600. — Weber, Chem. Centralbl. **1892**, I, 901.

[17]) Chittenden u. Smith, Chem. News **53**, 109, 137 [1886].

[18]) Kübel, Archiv f. d. ges. Physiol. **76**, 276 [1899].

[19]) Luzzato, Biochem. Centralbl. **2**, 87 [1904].

[20]) Cole, Biochem. Centralbl. **2**, 120 [1904].

[21]) Crispo, Chem. Centralbl. **1897**, II, 500.

Toluol beeinflußt gar nicht, Thymol nur sehr wenig den Vorgang[1]). Die Wirkung einer 2proz. neutralisierten Speichellösung wird erst durch 0,35proz. krystallisierte Ochsengalle vermindert; 0,3proz. taurocholsaures Natron heben dieselbe fast ganz auf, während 0,5proz. glykocholsaures Natrium noch indifferent ist, 0,2 proz. sogar die Zuckerbildung fördert, wenn die Speichellösung nicht neutralisiert war. Die freien Gallensäuren hemmen stark. 2proz. frische Ochsengalle beschleunigt, 20proz. hindert die Hydrolyse noch nicht[2]). Saccharin hemmt[3]).

Bei der Hydrolyse mit Ptyalin soll anfangs nur Maltose, später auch d-Glucose entstehen[4]). Von den zwei sich bildenden verschiedenen Dextrinen, welche Mering annimmt, soll das eine weiter abgebaut werden, das andere nicht[5]). Menschenparotidenspeichel soll Isomaltose, gemischter Speichel d-Glucose, Isomaltose und Maltose bilden, zwar bei Gegenwart von weniger Ferment mehr Isomaltose, mit viel Ferment und nach langer Einwirkung mehr Maltose und d-Glucose. Hundespeichel gab auch Isomaltose[6]). Nach Moreau[7]) gibt Ptyalin dieselben Zwischenprodukte wie Diastase[8]). Die Verschiedenheiten der Hydrolysenprodukte finden ihre Erklärung wahrscheinlich in der nicht einheitlichen Natur des Ptyalins, welches verschiedene Enzyme enthält[8]).

Wirkung des Pankreatins: Das Temperaturoptimum der Pankreatinhydrolyse ist 30—45°[9]), wobei die Hydrolysierungswärme —1,8 Cal. pro Gramm Stärke beträgt[10]). Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist größer wie bei Glykogen[11]). Die verschiedenen Stärkesorten werden verschieden rasch verzuckert, und die Reihenfolge entspricht derselben wie bei Ptyalin[12]). Die Geschwindigkeit der Reaktion hat W. Roberts untersucht[13]). Sie wird bedeutend erhöht durch teilweise Neutralisation der Lösung mit Säuren gegen Methylorange[14]). Die Menge des gebildeten Zuckers ist von der Zeit und von der Menge des Fermentes abhängig, aber abgesehen von den allerersten Augenblicken, nicht diesen Größen proportional[15]). Spuren von Alkalichloriden sind auch günstig, während kleine Mengen Alkali schon schädlich sind[16]). Äther, Thymol hemmen schwach, Chloroform und Alkohol manchmal stark[17]). Bei Versuchen mit Schweinepankreas konnte die Wirksamkeit desselben auf Zusatz von frischer oder trockner Schweinegalle, auch von alkoholischen Extrakten der Galle beschleunigt werden[18]). Menschen- und Ochsengalle, sowie Natriumglykocholat und -taurocholat fördern auch. Die Wirkung der Gallensalze ist unabhängig von der Konzentration des Fermentes und von der Dauer der Verdauung. Das gefundene Konzentrationsoptimum ist stets höher als dasjenige, in dem sich das Gallensalz unter physiologischen Verdauungsbedingungen befinden kann. — Vielleicht beruht die günstige Wirkung der Gallensalze darauf, daß diese die Oberflächenspannung des Stärkekleisters erniedrigen. Es besteht jedoch kein vollkommener Parallelismus zwischen Erniedrigung der Oberflächenspannung und der Erhöhung der Tätigkeit des Fermentes[19]). Glykokoll, Leucin, Tyrosin hemmen ein wenig[20]).

---

[1]) Pugliese, Archiv f. d. ges. Physiol. **69**, 115 [1898].

[2]) R. H. Chittenden u. G. W. Cummins, Journ. Amer. Chem. Soc. **7**, 36 [1885]. — G. Gianuzzi u. Bufalini, Lo sperimentale **37**, 461 [1876].

[3]) E. Salkowsky, Archiv f. pathol. Anat. **120**, 325 [1889].

[4]) Nasse, Archiv f. d. ges. Physiol. **14**, 473 [1902/03].

[5]) V. Mering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 185 [1885]. — Musculus u. Mering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 403 [1878/79].

[6]) E. Külz u. J. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **31**, 108 [1894].

[7]) J. Moreau, Wochenschr. f. Brauerei **22**, 37, 49, 72 [1905]. — K. Chlodounsky u. O. Sulc, Sitzungsber. d. kgl. böhm. Gesellschaft f. Wissensch. **30** [1896]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1896**, 67.

[8]) Nycander, Chem. Centralbl. **1888**, 221. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 71 [1887]. — C. Hamburger, Archiv f. d. ges. Physiol. **60**, 543 [1895]. — Clemm, Archiv f. d. ges. Physiol. **89**, I, 517 [1902]. — Chittenden u. Griswold, Journ. Amer. Chem. Soc. **3**, 305 [1881].

[9]) Brown u. Heron, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 228 [1880].

[10]) Brown u. Pickering, Journ. Chem. Soc. **71**, 785 [1897].

[11]) Ch. Piloche, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **59**, 263 [1905].

[12]) G. A. Grierson, Chem.-Ztg. **16**, 298 [1892]. — Stone, Chem. Centralbl. **1897**, II, 853.

[13]) W. Roberts, Proc. Roy. Soc. **32**, 145 [1881].

[14]) Z. Gatin-Gruzewska u. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 359 [1909].

[15]) G. Buglia, Biochem. Zeitschr. **25**, 239 [1910].

[16]) Grützner u. Wachsmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **91**, 195 [1902].

[17]) Seegen, Chem.-Ztg. **26**, 1018 [1902].

[18]) S. Martin u. D. Williams, Proc. Roy. Soc. **48**, 160 [1891].

[19]) G. Buglia, Biochem. Zeitschr. **25**, 239 [1910].

[20]) S. Martin u. D. Williams, Proc. Roy. Soc. **45**, 358 [1889].

Als Produkte der Hydrolyse erscheinen nach Musculus und Mering[1]) Dextrin und d-Glucose im Verhältnis von 5 : 4, nach Hamburger[2]) auch Maltose. Bei Versuchen mit Rinderpankreas konnten Külz und Vogel[3]) auch Isomaltose nachweisen, zwar bildet sich hier vielleicht ausschließlich dieser Zucker. Vielleicht entstehen dieselben Zwischenprodukte wie bei der diastatischen Hydrolyse[4]). Versuche mit Elefantenpankreas hat Fernandez ausgeführt[5]).

Blutserum der Schleie (Tinca vulgaris), von Aal (Anguilla vulgaris), von Karpfen (Cyprinus carpio) spaltet Stärke[6]), ebenso Blutserum des Frosches, der Gänse, von Huhn, Pferd, Rind und Schaf. Die Wirkung bleibt ungeschwächt, wenn das Auskoagulieren des Eiweißes verhindert wird[7]).

Blutserum und Lymphe von Menschen, stärker das der Tiere, führt Stärke vielleicht in d-Glucose über. Hundeblut wirkt stärker als Rinderblut. In Gegenwart von Glycerin ist die Umwandlung unvollkommen[8]). Geringe Mengen Mangan bzw. Ferrosulfat begünstigen stark die diastatische Wirkung des Blutserums von Kaninchen, Katzen und Hunden[9]). Blutserum des gegen Stärke immunisierten Tieres löst auch nicht verkleisterte Stärke auf, während das gewöhnliche dazu unfähig ist. Die Zwischenprodukte der Hydrolyse sind vielleicht Amylodextrin, Erythrodextrin und Maltose[10]).

Normales aktives Serum zeigt im Vergleich zu inaktiviertem Serum eine die Phagocytose von Stärkekörnern befördernde Wirkung. Diese läßt sich durch Immunisierung mit Stärke nicht steigern. Inaktives, homologes, sowie für die verwendeten Leukocyten heterologes Serum, vielfach auch in aktivem Zustande, hemmt die Phagocytose von Stärke im Vergleich zu Phagocytose ohne Serumwirkung[11]).

Wird Stärkekleister in das Blut eingeführt, so erscheinen im Harn Traubenzucker und Dextrin[12]). Bei subcutaner und intravenöser Injektion von Stärkelösungen bei Hunden (bis 2—3 g pro Kilogramm Tier) wurde die Stärke nur als solche im Harn ausgeschieden, auch andere Kohlenhydrate erscheinen im Harn nicht, nur ist das Reduktionsvermögen des Harnes nach reichlicher Einführung von Stärke etwas vermehrt. Auch auf dem Wege des Speichels, des Pankreas, der Galle und der Darmabsonderung erfolgt keine Ausscheidung der ins Blut übergeführten Stärke. Bei ernährten Hunden beschränkt sich die eingespritzte Stärke auf Milz, Leber und Lunge und verschwindet aus der Lunge nur nach 11 Tagen und wird durch Glykogen ersetzt, während sie in der Leber dauernd bleibt. Hunde zeigen nach der Exstirpation des Pankreas eine Beschleunigung des Überganges von Stärke in Glykogen und einen schnelleren Verbrauch des letzteren. Bei hungernden Tieren findet nach der Injektion zuerst eine allgemeine Überschwemmung der Organe mit Stärke statt, dann verschwindet sie nacheinander und wird durch Glykogen ersetzt. Zuletzt bleibt sie nur in der Milz zurück[13]). Beim ernährten Hunde hält sich die Stärke viel länger in den Organen.

Nach intraperitonealer Injizierung von 6,4 g löslicher Stärke an eine Hündin konnte 0,43 g und bei einem Kaninchen aus 2,5 g 0,76 g aufgefunden werden[14]).

---

[1]) Musculus u. Mering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 203 [1878/79].
[2]) Hamburger, Archiv f. d. ges. Physiol. **60**, 453 [1895].
[3]) E. Külz u. J. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **31**, 108 [1894].
[4]) J. Moreau, Wochenschr. f. Brauerei **22**, 37, 49, 72 [1905]. — K. Chlodounsky u. O. Šulc, Sitzungsber. d. kgl. böhm. Gesellschaft f. Wissensch. **30** [1896]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1896**, 67.
[5]) E. Fernandez, Chem.-Ztg. **34**, 331 [1910].
[6]) E. Fischer u. W. Niebel, Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. Berlin **1896**, V, 73. — E. Fischer, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente. 1909. S. 868.
[7]) E. Starkenstein, Biochem. Zeitschr. **24**, 191 [1910].
[8]) M. Bial, Archiv f. d. ges. Physiol. **52**, 137; **53**, 156 [1892]; **54**, 72 [1893]. — C. Hamburger, Archiv f. d. ges. Physiol. **60**, 543 [1895]. — Cl. Bernard, Leçons de Physiol. expér. **2** [1856].
[9]) A. Gigon u. T. Rosenberg, Skand. Archiv f. Physiol. **20**, 423 [1908].
[10]) J. Moreau, Wochenschr. f. Brauerei **22**, 37, 49, 72 [1905]. — F. Röhmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3654 [1892].
[11]) O. Porges, Zeitschr. f. Immunitätsforschung u. experim. Therapie **2**, I, 4 [1909].
[12]) Bimmermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **20**, 201 [1879].
[13]) G. Moscati, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 73 [1906].
[14]) L. B. Mendel u. Ph. H. Mitchell, Amer. Journ. of Physiol. **14**, 239 [1905]. — L. Deutsch u. L. Jakab, Orvosi Hetilap **45**, 19, Festnummer [1901]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1901**, 175.

Aphysien enthalten in ihrer Mitteldarmdrüse ein stärkespaltendes Enzym[1]). Holothuriendärme hydrolysieren rasch Stärke[2]). Das Sekret der Lebergänge von Octopus, unmittelbar nach Nahrungsaufnahme entleert, hat kräftige verzuckernde Wirkung auf Stärke[3]). Der wässerige Auszug aus Ringelnatterdarm hydrolysiert Stärke. Der wässerige Auszug aus Kropf und Darmschleimhaut von Huhn auch[4]).

Die Schleimhaut des Labmagens des Rindes, die Dünndarmschleimhaut von Kalb, Rind, Pferd, Schaf, Kaninchen, die wässerigen Auszüge aus der Schilddrüse des Pferdes, aus den Hoden von Stier sind fähig, die Stärke abzubauen[4]). Magensaft und Pepsin des Hundes wirken auf Stärke nicht ein[5]). Dagegen soll nach einer anderen Untersuchung der Magensaft des Hundes zur Bildung von Erythrodextrin führen, wobei auch kleine Mengen Maltose entstehen[6]). Dünndarmschleimhaut des Hundes bildet in Gegenwart von Chloroform d-Glucose aus Stärke[7])[8]). Der aus der Thiryschen Fistel beim Hunde spontan oder nach Pilocarpininjektion ausfließende Darmsaft spaltet Stärke[9]). Verschiedene Organe des Hundes (Muskeln, Milz, Blut, Leber und Mischung verschiedener Organe) hydrolysieren sehr rasch Stärke, bei 37° in Gegenwart von Chloroform und Toluol, dagegen bleibt die Stärke in vielen dieser Organe in den lebenden Tieren lange Zeit unverändert[10]). In vielen Teilen von höheren und niederen Tieren wurden stärkespaltende Enzyme gefunden, welche die Stärke oft bis zur Bildung von d-Glucose hydrolysieren[11]).

Die stärkeverzuckernde Wirkung der Leber wurde schon vor langer Zeit wiederholt beobachtet[12]). Die Wirkung der Leberdiastase bleibt ungeschwächt, wenn das Auskoagulieren des Organeiweißes verhindert wird. Die Werte der diastatischen Hydrolyse mit normalen Kaninchenlebern sind schwankend. Die Leber von gleich schweren verbluteten Tieren zeigen stets eine höhere diastatische Wirkung als die durch Nackenschlag getöteten. Verstärkung der diastatischen Kraft tritt durch die Piqûre und Adrenalininjektion nicht ein[13]).

Auch Nierenextrakte[14]) normaler Kaninchen und Hundeharn[15]) hydrolysieren Stärke. Béchamp fand in Frauenmilch ein stärkespaltendes Enzym[16]). Die Galle verschiedener Tiere verzuckert die Stärke[17]).

Rind verdaut Stärke zu 96,6%, Pferd zu 97,2%, Schwein zu 98,4%, Geflügel zu 93,5%[18]).

Reisstärke war bei Hunden 6 Stunden nach der Mahlzeit zu 88% verdaut. Schweine verdauten nach $6^1/_2$ Stunden erst 77%. Im Mageninhalt war nie Zucker nachweisbar[19]).

Stärke wird im Hundemagen unter physiologischen Verhältnissen weder in wässeriger noch in alkoholischer, weder in schwacher noch konzentrierter Lösung resorbiert. Sie wird im Magen überhaupt nicht angegriffen. Im Duodenum erleidet sie eine Spaltung, welche bei

---

[1]) F. Röhmann, Salkowski-Festschrift. 1904. S. 323.

[2]) O. Cohnheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 39 [1901].

[3]) E. Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **93**, 978 [1881].

[4]) E. Fischer u. W. Niebel, Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. Berlin **1896**, V, 73. — E. Fischer, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente. 1909. S. 868.

[5]) E. O. Schoumow-Simanowsky, Archiv des Sc. biol. de St. Pétersbourg **2**, 463 [1893].

[6]) H. Friedenthal, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1899**, Suppl. 383.

[7]) C. A. Ewald u. J. Boas, Archiv f. pathol. Anat. **104**, 271 [1886].

[8]) A. Grünert, Diss. Dorpat 1890; Centralbl. f. Physiol. **5**, 285 [1891]. — Gumilewski, Archiv f. d. ges. Physiol. **39**, 564 [1886]. — F. Röhmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **41**, 424 [1887].

[9]) G. Bastianelli, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **28**, 653 [1890].

[10]) G. Moscati, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 73 [1906].

[11]) Hoppe-Seyler, Archiv f. d. ges. Physiol. **14**, 397 [1877]. — Jousset, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **82**, 97, 461 [1876]. — Kobert, Biochem. Centralbl. **2**, 37 [1904].

[12]) Cl. Bernard, Leçons de Physiol. expér. **2** [1856]. — J. Seegen u. Kratschmer, Archiv f. d. ges. Physiol. **14**, 593 [1877]. — E. Salkowski, Archiv f. d. ges. Physiol. **56**, 351 [1894].

[13]) E. Starkenstein, Biochem. Zeitschr. **24**, 191 [1910].

[14]) Battesti u. Barraja, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 820 [1903]; Biochem. Centralbl. **1**, 676 [1903].

[15]) H. Hoffmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **41**, 159 [1887].

[16]) Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **96**, 1508 [1882].

[17]) R. H. Chittenden u. G. W. Cummins, Journ. Amer. Chem. Soc. **7**, 36 [1885]. — G. Gianuzzi u. Bufalini, Lo sperimentale **37**, 461 [1876]. — v. Wittich, Archiv f. d. ges. Physiol. **6**, 181 [1872].

[18]) St. Weiser u. A. Zaitschek, Archiv f. d. ges. Physiol. **93**, 98 [1902].

[19]) Ellenberger u. Hofmeister, Archiv f. Physiol. **48**—**50**, 212 [1891]. — H. Zeehnissen, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1888**, 593—595, 609—611.

Stärkekleister 55,7% und bei trockner Stärke 16,7% beträgt, wobei eine Resorption von 9,2% bzw. 8,6% stattfindet. Im Jejunum resp. oberen Ileum ist die Resorption für Stärkekleister 34,7% und für trockne Stärke 13,6%. Im unteren Ileum kann man schon eine Verdauung von 94,2% Stärkekleister mit einer Resorption von 93,3% feststellen, während bei Anwendung von trockner Stärke noch 21,9% in den Dickdarm übergehen. Durch die ausschließliche Wirkung des Darmsaftes wird Stärkekleister bis zu 65,1% in d-Glucose gespalten, so daß bei der Stärkeverdauung die Mitwirkung der Duodenalsäfte von besonderer Bedeutung zu sein scheint. Bei Darreichung von Stärkekleister findet man im Magen (Pylorushund) des Hundes einen Stickstoffansatz von 0,210 g, der im Duodenum nach Zufuhr der Säfte aus der 1. Papille (Duodenumhund) bis auf 0,489 g und nach Zufuhr des Pankreassaftes aus der 2. Papille (Duodenumhund) bis auf 0,712 g steigt. Bei Ileumhund und Ileocoecalhund sinkt der Stickstoffgehalt des Breies bis 0,473—0,489 g, was auf Resorption in den oberen Darmabschnitten zurückzuführen ist[1]). Über das Schicksal der Stärke im Darm des Hundes hat schon früher v. Mehring Versuche angestellt[2]).

Bei der Hyperchlorhydrie ist die Verzuckerung der Stärke im Magen gegen die Norm stark herabgesetzt[3]). Über den Einfluß der freien Säuren, des Speichels bei der Verdauung, über die Dauer derselben und über die Produkte der Amylolyse haben Ewald und Boas Untersuchungen angestellt[4]). Verzuckerte Stärke hat höhere verfütternde Wirkung bei Ferkeln wie nicht verzuckerte, doch ist der Unterschied nicht bedeutend[5]). Bei vergleichenden Versuchen mit roher und durch Diastasolin vorher verzuckerter Stärke konnte in letzterem Falle keine Verbesserung der Ausnützung herbeigeführt werden[6]). Gleichzeitige Stärkefütterung erhöht den Eiweißumsatz[7]).

Nach Verfütterung roher oder verkleisterter Stärke bei Menschen und Hunden treten manchmal Stärkekörner im Harn und im Blut auf[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die wichtigsten käuflichen Stärkesorten haben nach König[9]) folgende Zusammensetzung:

Stärkesorte	Wasser %	Stickstoffhaltige Substanz %	Fett %	Stärke %	Zellwandreste %	Asche %
Weizenstärke	14,0	1,9	0,2	83,3	0,3	0,4
Maisstärke	14,0	1,5	—	84,1	—	0,4
Arrowroot	15,7	1,1	0,1	82,8	0,05	0,2
Sagostärke	12,9	0,5	—	86,2	—	0,4
Tapiocastärke	14,4	0,5	—	84,8	—	0,25
Kartoffelstärke a)	19,2	0,7	0,04	79,6	0,1	0,3
Kartoffelstärke b)	17,2	1,0	—	80,8	—	1,0

Vergleichende chemische Untersuchungen bei den verschiedenen Stärkesorten bezüglich der Jodreaktion, Furfurolbildung usw. hat Bloemendal ausgeführt[10]). Die vergleichende Einwirkung verdünnter Schwefelsäure bei höherer Temperatur hat Allihn studiert[11]).

Aus den Verschiedenheiten, die bei Stärkesorten auftreten, hat Duclaux die Identität der Stärkesubstanz bezweifelt[12]).

Kartoffelstärke enthält pro 100 g 138—226 mg Phosphor, auf P_2O_5 umgerechnet, zwar größere Körner weniger als kleinere. Die äußeren, weniger Phosphor enthaltenden Schichten legen sich um einen phosphorreicheren Kern herum an. Auch die übrigen Stärkesorten enthalten

[1]) E. S. London u. W. W. Polowzowa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 513 [1908].
[2]) v. Mehring, Archiv f. Anat. u. Physiol, Physiol. Abt. **1877**, 379.
[3]) L. Meunier, Bulletin génér. de Thérap. **146**, 105 [1903].
[4]) C. A. Ewald u. J. Boas, Archiv f. pathol. Anat. **104**, 271 [1886].
[5]) Klein, Milchwirtschaftl. Centralbl. **4**, 481 [1908].
[6]) Hittcher, Landw. Jahrbücher **38**, 871 [1909].
[7]) E. Voit, Münch. med. Wochenschr. **50**, 758 [1903].
[8]) R. Hirsch, Zeitschr. f. experim. Pathol. [3] **3**, 390 [1906].
[9]) J. König, Untersuchung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 3. Aufl. 1889.
[10]) H. Bloemendal, Pharmac. Weekblad **48**, 1249 [1906].
[11]) Allihn, Journ. f. prakt. Chemie **22**, 56 [1880].
[12]) E. Duclaux, Annales de l'Inst. Pasteur **9**, 214 [1895].

stets Phosphor. Die rohen Stärkekörner sind vielleicht eben durch den Gehalt an primären und sekundären Phosphaten gegen Phenolphthalein schwach sauer und schwach alkalisch gegen Methylorange[1]). Der Stickstoffgehalt der Körner beträgt 18—38 mg pro 100 g[2]). Die meisten Stärkesorten reagieren etwas alkalisch wegen der Darstellungsmethode mit Kalk. Bei den Versuchen mit Enzymen muß dieser Umstand berücksichtigt werden[3]). Außerdem sind stets vorhanden Silicium, Mangan[4]). Über die Rolle der Elektrolyte in der Stärke s. Malfitano[5]).

Die physikalischen Eigenschaften der Stärke können verschieden sein, selbst für verschiedene Abarten einer und derselben Pflanzenart[6]).

Lufttrockne Stärke enthält je nach der Sorte 10—20% Wasser; mit Wasser durchgetränkt, nimmt sie wenigstens 1/3 ihres Trockengewichtes zu[7]). Die dabei frei werdende Quellungswärme wird durch zwei konstante Größen bestimmt, für welche Rodenwald[8]) 0,0432 ccm und 1,835 Cal. angibt. Dabei wird ein Druck von 2523 Atm. pro Gramm Stärke entwickelt[9]). Der Ausdehnungskoeffizient ist auch bestimmt[10]). Dichte mit Schwankungen nach der Pflanzenspezies und Wassergehalt im Mittel 1,5, trocken 1,6[11]). Trockne Stärke ist sehr hygroskopisch[12]). Spezifische Wärme trocken 0,2697, mit 33,7% Wassergehalt 0,3054[13]). Molekulare Verbrennungswärme (für $C_6H_{10}O_5$) 677,5 Cal.[14]). Verbrennungswärme 4000—4027 Cal.[15]). Gramm-molekularvolumen 98,5[16]). Trockne Stärkekörner absorbieren ihr 5—6 faches Volumen Kohlensäure, die im Vakuum selbst bei 98° noch nicht vollständig entweicht, wohl aber beim Kochen mit Wasser[17]). Brechungsexponent von lufttrockner Stärke durchschnittlich n = 1,535, für trockne 1,56, mit Wasser gesättigte 1,475[18]).

E. Ott[19]) bestimmte genauer das Brechungsvermögen verschiedener Stärkesorten mit Zuhilfenahme des Exnerschen Mikrorefraktometers. Hiernach ist n bei Fritillariastärke 1,5040, Kartoffelstärke 1,5135, Cannastärke 1,5200, Sagostärke 1,5208, Roggenstärke 1,5212, Reisstärke 1,5219, Gerstenstärke 1,5220, Maisstärke 1,5222, Weizenstärke 1,5245, Marantastärke 1,5247, Tapiocastärke 1,5293.

Durch bestimmte elektromagnetische Schwingungen wird Stärke zerlegt[20]). Stärke wandert bei der elektrischen Überführung in sauren Lösungen zur Kathode, in alkalischen zur Anode, in neutraler gar nicht[21]).

Stärke besitzt alle Eigenschaften einer schwachen Säure. Sie verbindet sich mit Metallhydraten und absorbiert Neutralsalze, was von physiologischem Interesse ist[22]).

Verhalten beim Erhitzen: Zum vollständigen Trocknen der Stärke genügt Erhitzen auf 100—110° nicht[23]), von 100—130° nimmt sie fortwährend an Gewicht ab, trotzdem sie bei

---

[1]) A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 428 [1904].
[2]) A. Fernbach, Zeitschr. f. analyt. Chemie **41**, 675 [1902].
[3]) L. Maquenne u. E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 124 [1906].
[4]) E. Fouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 501 [1907].
[5]) G. Malfitano, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 400 [1906].
[6]) G. Wolff, Revue génér. de chimie pure et appliquée **18**, 459 [1907].
[7]) C. Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 170 [1869].
[8]) H. Rodewald, Landw. Versuchsstationen **45**, 201 [1895].
[9]) M. Philippe, Wochenschr. f. Brauerei **22**, 71 [1905].
[10]) H. Rodewald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 193 [1897]. — J. F. Hoffmann u. M. Philippe, Wochenschr. f. Brauerei **22**, 71 [1905].
[11]) Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1891. S. 242. — W. H. Bloemendal, Pharmac. Weekblad **43**, 1249 [1906]. — E. Parow, Zeitschr. f. Spiritusindustrie **30**, 432 [1907].
[12]) Nossian, Jahresber. d. Chemie **1861**, 714.
[13]) H. Rodewald u. A. Kattein, Zeitschr. f. physikal. Chemie **33**, 540 [1900].
[14]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892]. — Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 291 [1885]. — Berthelot u. Vieille, Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 459 [1887].
[15]) W. H. Bloemendal, Pharmac. Weekblad **43**, 1249 [1906].
[16]) Cross u. Bevan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2198 [1909].
[17]) Jos. Böhm, Botan. Ztg. **41**, 521, 537, 553 [1883].
[18]) Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 2. Aufl. 1900. I, S. 559. — A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 125.
[19]) E. Ott, Österr. botan. Zeitschr. **49**, 313 [1899].
[20]) J. Rosenthal, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. Berlin **1908**, 20.
[21]) F. Bottazzi, Atti della R. Accad. dei Lincei [5] **18**, II, 87 [1909].
[22]) E. Demoussy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 933 [1906].
[23]) Bloch, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **118**, 146 [1893].

jeder Temperatur konstant wird. Sie verliert nur bei 130° alles Wasser[1]), wie folgende Versuche mit Weizenstärke[2]) zeigen.

Nummer der Versuche	Verlust bei 100° %	Verlust bei 110° %	Verlust bei 120° %	Verlust bei 130° %
I.	19,60	19,73	20,08	20,43
II.	19,56	19,75	20,15	20,32
III.	19.63	19,90	20,20	20,44

Gegen 150—160° beginnt sie sich gelb zu färben, wobei im Zentrum der Körner kleine Gasblasen erscheinen, und bildet in Wasser lösliche Produkte, zunächst lösliche Stärke, dann Dextrine (Rostgummi)[3]). Auf 200° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt entsteht Brenzcatechin und vielleicht Protocatechusäure[4]).

Verhalten gegen Reagenzien. Wasser: In kaltem Wasser ist Stärke unlöslich. In der Wärme bildet sich unter Quellung, Trennung der Schichten und schließliches Platzen der Körner Stärkekleister. Die Verkleisterung tritt bei verschiedenen Stärkesorten bei verschiedenen Temperaturen und auch in verschiedener Weise ein[5]). Vergleichungszahlen können nur unter fortwährendem Rühren ermittelt werden[6]). Die so gefundene Verkleisterungstemperatur war bei Reis 72°, Mais 68°, Roggen 55°, Weizen 62°, Kartoffeln 72° usw.[6]). Formaldehyd bewirkt eine Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur[7]). Der Kleister besteht aus vollkommen gelöster Amylose, die durch das unlösliche, schleimige Amylopektin verdickt ist[8]). Die ultramikroskopische Untersuchung haben Gatin-Gruzewska, A. Mayer und G. Schaeffer ausgeführt[9]). In antiseptischem Zustande aufbewahrt, wird der Kleister allmählich undurchsichtig und scheidet schließlich kleine Klümpchen ab. Diese Rückbildung geht rascher bei niedriger Temperatur (wenn der Kleister auf 60° gehalten wird, überhaupt nicht)[10]), in Gegenwart von Spuren Mineralsäuren, und besonders leicht durch die Wirkung der Amylokoagulase[11]). Kalilauge verhindert den Vorgang[12]). Die Koagulationsgeschwindigkeit befördernde Wirkung der verschiedenen Säuren und Basen wurde genau untersucht[13]). Konz. Kleister scheiden mehr zurückgebildete Stärke ab[14]). Die Viscosität des Kleisters ist bei verschiedenen Stärkesorten ungleich[15]) und wird durch minimale Mengen begleitender Mineralsubstanzen wesentlich beeinflußt[16]). Der Kleister nimmt beim Eintrocknen eine wabige Struktur an[17]). Wird durch verschiedene Salze gefällt[18]).

Bei längerer Digestion mit 250 und mehrfachen Mengen Wasser bei 90—100° unter fortwährendem Schütteln erhält man eine dünne, auch bei 100° opalisierende Flüssigkeit, welche heiß ihren gesamten Stärkegehalt durch ein mehrfaches Papierfilter, jedoch nicht

[1]) F. Salomon, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 28 [1883].
[2]) L. Schulze, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 313 [1883].
[3]) St. Schubert, Monatshefte f. Chemie **5**, 472 [1884].
[4]) Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 15 [1870].
[5]) C. J. Lintner jun., Wochenschr. f. Brauerei **6**, 285 [1889]. — E. Lippmann, Journ. f. prakt. Chemie **83**, 51 [1861].
[6]) E. v. 'Sigmond, Wochenschr. f. Brauerei **14**, 412 [1897].
[7]) A. Reichard, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **31**, 161 [1908].
[8]) L. Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, I—XV [1906].
[9]) Gatin-Gruzewska, A. Mayer u. G. Schaeffer, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **64**, 599 [1908].
[10]) J. Wolff u. A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 95 [1903].
[11]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 88, 797 [1903]; **138**, 49 [1904]. — E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 95 [1906]. — J. Wolff u. A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 718 [1903]; **139**, 1217 [1904]. — A. Boidin, Compt. rend. de l'Acad des Sc. **137**, 1080 [1904].
[12]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1266 [1903].
[13]) E. Fouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1366 [1907].
[14]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 213 [1902].
[15]) Brown u. Heron, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 165 [1877]. — W. Thomson, Journ. Soc. Chem. Ind. **1886**; Dinglers polytechn. Journ. **261**, 88 [1886].
[16]) J. Wolff u. A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1403 [1905].
[17]) O. Bütschli, Verhandl. d. naturw.-med. Vereins zu Heidelberg **5**, 89 [1893]; Naturwissenschaftl. Rundschau **8**, 357 [1893].
[18]) R. A. Young, Journ. of Physiol. **21**, 16 [1897].

durch ein Tonfilter, laufen läßt, und deren Opalscenz beim Sinken der Temperatur zunimmt. Die Lösung erscheint bei den stärksten Vergrößerungen homogen[1]), sie ist nach A. Meyer[2]) doch nur eine Emulsion von feinsten Tropfen „amylosiger Wasserlösung" in Wasser. Unter amylosiger Wasserlösung versteht er eine mit Wasser nicht homogen mischbare zähflüssige Substanz, welche durch Aufnahme von Wasser aus der Amylose bei der Quellungs- und Verkleisterungstemperatur der Stärke entsteht. Beim Erkalten der Emulsionen vereinigen sich die Tropfen zu größeren und verdichten sie unter Wasserverlust. Syniewski[3]) hält die Substanz, die unter solchen Bedingungen scheinbar in Lösung geht, für ein durch chemische Bindung von Wasser entstandenes Spaltungsprodukt der Amylose, welches geneigt ist, unter Wiederabspaltung eines Teiles des aufgenommenen Wassers in Reversionsprodukte überzugehen[3]).

Durch Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur unter Druck geht Stärke bei 138° in eine homogene nicht opalisierende Lösung. Die Viscosität dieser Lösung wird durch minimale Mengen von Basen erhöht, dagegen beim Neutralisieren mit Schwefel oder Phosphorsäure gegen Methylorange sehr stark vermindert[4]). Neutralsalze sind ohne Einfluß, alkalische Salze wirken wie Basen[5]). Vielleicht ist das Löslichwerden der Stärke auf eine Änderung ihrer Reaktion und eine Umwandlung ihrer sekundären Phosphate in primäre zurückzuführen[6]). Weitere Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Salze auf die Verflüssigung der Stärke hat Boidin publiziert. Die Lösungen zeigen ebenfalls wie der Kleister die Erscheinungen der Retrogradation. Durch Erhitzen, 30—40 Minuten lang auf 155° mit Wasser, scheidet sich beim Erkalten künstliche Stärke ab[7]). Bei 150—160° tritt nach genügendem Erhitzen Bildung von Amylodextrin, Dextrin, Glucose oder Maltose ein[8]); letztere sollte aber nur erfolgen, wenn die Stärke Spuren von Milchsäure oder andere Säuren enthält[9]). Wenn man Stärke mit Wasser bei 2 Atmosphären erhitzt und gleichzeitig der Einwirkung eines elektrischen Stromes unterwirft, erfolgt die Hydrolyse rascher[10]). Beim Kochen mit angesäuertem Wasser unter Druck, bis Verflüssigung eintritt, entstehen Dextrine[11]), ebenso mit schwefliger Säure[12]). Bei 170° scheidet sich Kohle ab, während zugleich Kohlensäure und Ameisensäure entstehen[13]). Viele Metallsalzlösungen, z. B. Calciumnitrat, Jodkali, Zinkchlorid, Natriumacetat, wirken als Quellungsmittel schon bei gewöhnlicher Temperatur; außerdem Salicylsäure[14]), Chloralhydrat[15]), Resorcin[16]), auch Formaldehyd bewirkt schon in der Kälte Verkleisterung[17]). Durch Behandeln mit Rhodansalzen in der Kälte entstehen Produkte, welche auch nach gründlichem Auswaschen mit kaltem Wasser einen dicken Kleister bilden[18]).

Mit Glycerin erhitzt auf 190° wird Stärke unter teilweiser Hydrolyse in lösliche, nicht reduzierende Produkte umgewandelt[19]). Diese sind nicht echte Dextrine, weil sie bei der Säurehydrolyse weniger d-Glucose (nur 90—94%) geben[20]). Durch 40 proz. Formaldehydlösung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Hydrolyse, bis zur Bildung von Amylo-

---

[1]) Brown u. Heron, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 165 [1877].

[2]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 15.

[3]) V. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **309**, 282 [1899].

[4]) J. Wolff u. A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 363 [1906].

[5]) A. Fernbach u. J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 380 [1906].

[6]) Ch. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 902 [1909].

[7]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 440 [1905].

[8]) Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation. 4. Aufl. Berlin 1886. S. 418. — E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 441 [1905].

[9]) F. Soxhlet, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1881**, 554; Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1881**, 5.

[10]) Boren Hafner u. Franz Hüst, Wien, D. R. P. Kl. 89i, Nr. 214 997. 10. Mai 1908 [22. Okt. 1909].

[11]) A. Schuhmann, D. R. P. 41 931 [1886].

[12]) A. Schuhmann, D. R. P. 43 772 [1887].

[13]) Loew, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 510.

[14]) W. Lenz, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **15**, 224 [1909].

[15]) R. Mauch, Archiv d. Pharmakol. **240**, 166 [1901].

[16]) Lindet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 101 [1906].

[17]) Reichard, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **31**, 161 [1908].

[18]) Fr. Supf, D. R. P. Kl. 89k. 221, 797. 26. Aug. 1908 [10. Mai 1910].

[19]) K. Zulkowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1395 [1880]. — K. Zulkowsky u. B. Franz, Jahresber. f. Agrikulturchemie **1895**, 633.

[20]) H. Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1505 [1895].

dextrin[1]). Hydrolyse erfolgt schon durch längere Einwirkung von Salzlösungen auf Stärke, wobei Dextringemische entstehen[2]).

Zinkchlorid verwandelt Stärke in 3 Monaten völlig in Dextrin[3]). Mineralsäuren bilden in der Kälte lösliche Stärke[4]), dann Amylodextrin, Achroodextrin und endlich Glucose. Nach zweitägigem Stehen mit 7,5 proz. Salzsäure bei Zimmertemperatur behalten die Körner noch ihre Struktur, lösen sich aber in heißem Wasser klar auf[5]). Wochenlange Einwirkung von verdünnten kalten Mineralsäuren oder kurze Einwirkung von 4 proz. Schwefelsäure bei 80° gibt Gemische von unverändertem Stärkekleister, Dextrine und Glucose. Unter diesen überwiegt Amylodextrin. Auch 20 proz. Essigsäure unter Druck erzeugt größtenteils Amylodextrin, welches sehr langsam weiter hydrolysiert wird[6]).

Verdünnte und konz.[7]) Mineralsäuren spalten die Stärke in der Hitze quantitativ in d-Glucose. Als Endprodukt soll noch eine andere, nicht näher charakterisierte Monose auftreten[8]). Eine 2 proz. Lösung von Salzsäure bildet nach $1^1/_2$ Stunden schon 95% d-Glucose[9]) und eine 10 proz. Lösung nach 2 Minuten 92,6% d-Glucose.

Über den Verlauf der Hydrolyse sollen hier einige Bestimmungen von Ost als Beispiel dienen[10]).

Stärke g	Wasser g	HCl g	Erhitzungsdauer	Farbe der Lösung	d-Glucose %
3	220	5,6	2 Stunden auf dem Wasserbad	farblos	88,17
3	220	5,6	4 ,, ,, ,, ,,	,,	89,00
3	300	3,0	8 ,, in ,, ,,	schwach gelb	89,37
3	600	3,0	9 ,, ,, ,, ,, (langsam angewärmt)	,, ,,	70,90
3	300	6,0	7 Stunden in dem Wasserbad	,, ,,	89,17
3	300	3,0	9 ,, ,, ,, ,,	,, ,,	89,50
3	600	2,0	17 ,, ,, ,, ,,	,, ,,	89,60
1	200	2,0	2 ,, ,, ,, ,,	farblos	86,55
1	200	2,0	4 ,, ,, ,, ,,	,,	89,05
1	200	2,0	7 ,, ,, ,, ,,	,,	89,50
1	200	2,0	11 ,, ,, ,, ,,	,,	89,50
1	400	4,0	6 ,, ,, ,, ,,	,,	89,80
1	100	1,0	4 ,, ,, ,, ,,	,,	85,80
1	100	1,0	8 ,, ,, ,, ,,	gelblich	89,60
1	100	1,0	12 ,, ,, ,, ,,	,,	89,00

Die Hydrolyse mit Säuren wurde zum Zwecke einer analytischen Bestimmungsmethode der Stärke wiederholt untersucht[11]).

Sie erfolgt anfangs schneller und die Menge des gebildeten Zuckers ist proportional der Einwirkungsdauer, bis etwa die Hälfte der Stärke umgewandelt ist; nachher tritt Verlangsamung der Reaktion ein. Die Umsetzung wächst mit der Temperatur und der Konzentration

---

[1]) V. Syniewski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1902**, 435; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 201 [1902].

[2]) Riban, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 10 [1879].

[3]) F. Musset, Pharmaz. Centralhalle **37**, 587 [1896].

[4]) Lintner, Journ. f. prakt. Chemie **34**, 378 [1886]. — A. Schuhmann, D. R. P. 43 146 [1887].

[5]) M. W. Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **2**, II, 698 [1896].

[6]) L. Schulze, Journ. f. prakt. Chemie **28**, 311 [1883].

[7]) B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2190 [1906].

[8]) A. Rössing, Chem.-Ztg. **29**, 867 [1905]. — A. Doroschewski u. A. Rakowski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 427 [1907].

[9]) F. Allihn, Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Rübenzuckerind. **1883**, 786.

[10]) H. Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1501 [1895].

[11]) Salomon, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 28 [1883]. — Märcker, Versuchsstation Halle **1892**, 104; Handbuch der Spiritusfabrikation. 5. Aufl. 1893. S. 77. — Sachsse, Chem. Centralbl. **1877**, 8, 732. — Soxhlet, Zeitschr. f. Spiritusindustrie **8**, 226 [1885]. — Lintner u. Düll, Chem.-Ztg. **15**, 274 [1891]. — Bauer, Gärungstechnische Untersuchungsmethoden. 1891. S. 53.

der Säure[1]). Genauere Untersuchungen vom Standpunkte des chemischen Gleichgewichts sind auch ausgeführt worden[2]). Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften und Reduktionsvermögen der Produkte haben Rolfe und Geromanos studiert[3]). Die Hydrolyse mittels Salpetersäure, wobei schon bei Anwendung von Säurekonzentrationen über 0,6 normal ein oxydierender Vorgang stattfindet, ist gleichfalls quantitativ verfolgt worden[4]).

Mit verdünnter Schwefelsäure sollte dasselbe Zwischenprodukt wie mit Diastase, ein Dextrin von $[\alpha]_D = +204°$ gebildet werden[5]).

Die Zwischenprodukte der Hydrolysen sind noch nicht endgültig festgestellt. Viele nehmen die Existenz mehrerer Dextrine an, die dann verschieden rasch weiter hydrolysiert werden[6]).

Bei der Hydrolyse mit Oxalsäure sollen folgende Zwischenprodukte entstehen: Amylodextrin, Erythrodextrin I, II α, II β, Achroodextrin I, Maltodextrin, Isomaltose, Maltose und Glucose[7]).

Das Auftreten einer größeren Reihe dextrinartiger Zwischenprodukte ist nach anderen Forschern nicht wahrscheinlich[8]), und viele nehmen sogar nur die Existenz eines einzigen Dextrins an, identisch mit jenem, welches beim Erwärmen von Stärke mit Salicylsäure oder mit Essigsäure, vielleicht schon mit Wasser unter Druck entsteht[9]).

Die Angabe der Bildung von Fructose ist durch Beimengung von geringen Mengen Lävosin zu erklären[10]). Die Anwesenheit der Maltose ist von verschiedenen Forschern als bewiesen gehalten worden[11]), obwohl andere wieder diesen Zucker nicht auffinden konnten[12]). Es ist aber leicht möglich, daß die gebildete Maltose von der Säure gleich weiter hydrolysiert wird und der Beobachtung entgeht[13]). Zwischen gewissen Bedingungen scheint sie aber beständig zu sein, da die im großen dargestellten Stärkesirupe 15—20%, oft sogar viel mehr Maltose enthalten[14]).

---

[1]) F. Allihn, Journ. f. prakt. Chemie **22**, 46 [1880].

[2]) G. W. Rolfe u. G. Defren, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 869 [1896]. — G. W. Rolfe u. H. W. Geromanos, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1003 [1903].

[3]) G. W. Rolfe u. H. W. Geromanos, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1003 [1903].

[4]) A. Doroschewski u. A. Rakowski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 427 [1907]. — A. Doroschewski, A. Rakowski u. A. Bardt, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 932 [1908].

[5]) O'Sullivan, Bulletin de la Soc. chim. [2] **32**, 494 [1879]. — Blondonneau, Bulletin de la Soc. chim. [2] **25**, 2 [1876].

[6]) Soxleth, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **13**, 439 [1883]. — Musculus, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **75**, 857 [1872]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **22**, 26 [1874]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 496 [1883]. — Musculus u. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 412 [1881]. — Johnson, Chem. Centralbl. **1898**, I, 1292. — Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3060 [1890]; **26**, 2930 [1893].

[7]) C. J. Lintner u. G. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1522 [1895]. — H. Dierssen, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 122 [1903]. — Griters, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1169 [1905].

[8]) T. Salomon, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 82 [1883]. — G. Flourens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 1204 [1890]. — Ullik, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **92**, 433 [1881].

[9]) Schulze, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 314 [1883]. — Baudry u. Deltour, Chem.-Ztg. **17**, Ref. 42 [1893]. — Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1502, 1505 [1895].

[10]) H. Dierssen, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 128 [1903].

[11]) Musculus u. Gruber, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 182 [1878]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 1549 [1878]. — Musculus u. Mehring, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 408 [1878/79]. — Musculus, Journ. f. prakt. Chemie **28**, 496 [1883]. — J. E. Effront, Moniteur scient. **29**, 513 [1887]. — H. Morris, Proc. Roy. Soc. **1898**, Sept. — G. Rolfe u. G. Defren, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 869 [1896]. — G. Rolfe u. J. T. Haddock, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1015 [1903].

[12]) F. Salomon, Journ. f. prakt. Chemie **28**, 82 [1883]. — G. Flourens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 1204 [1890]. — Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1502 [1895]. — Lintner, Chem.-Ztg. **21**, 752 [1897]. — Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1522 [1895]. — Dierssen, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 122 [1903].

[13]) C. J. Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie **5**, 329 [1892]. — J. Effront, Moniteur scient. **29**, 513 [1887].

[14]) Sieben, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 837 [1899]. — Vogel, Chem.-Ztg. **19**, 408 [1895]. — Weber u. Mecpherson, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 312 [1895]. — Rolfe u. Haddock, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1015 [1903].

Das Vorkommen der Isomaltose als Zwischenprodukt der Hydrolyse ist auch noch ungewiß. Das im käuflichen Stärkezucker entdeckte Gallisin[1]) soll mit Isomaltose identisch sein[2]), oder soll ihn als Hauptbestandteil enthalten. Vielleicht ist ein Teil der Produkte, die im Stärkesirup als Maltose angesehen werden, auch Isomaltose[3]). Bei der Einwirkung von Glycerin auf Stärke soll auch Isomaltose auftreten[4]), nach der Ansicht von Ost wieder nicht[5]).

Die Säurehydrolyse wird durch schwache Wechselströme (0,013—0,015 Amp.) begünstigt, kräftigere Ströme wirken hemmend[6]). Platinschwarz spaltet wahrscheinlich Maltose ab[7]).

Mit konz. Säuren kalt verrieben, bildet Stärke dicke Kleister, bei Anwendung von Schwefelsäure entstehen verschiedene Stärkeschwefelsäuren[8]). Chlorsulfosäure gibt Glukosetetrasulfosäurechlorid[9]), Salpetersäure in der Kälte Stärkemono- und Di-Nitrat. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht ein Tetranitrat[10]).

Mit starker (1,1 spez. Gew.) Salzsäure erhitzt, bilden sich neben Huminsubstanzen und wenig Ameisensäure Lävulinsäure (etwa 13% krystallisierten Produktes)[11]). Salzsäure oder Bromwasserstoff in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstofflösung erzeugt bei 80° nach 2 Stunden je nach der Stärkesorte 4,4—6,4% ω-Chlor bzw. Brommethylfurfurol[12]).

Oxydationsmittel: Eine 1 proz. Stärkelösung wird von Wasserstoffsuperoxyd bei 37° zunächst in Dextrine und als Endprodukt in Maltose und Oxalsäure überführt. Amylopektin und Amylose verhalten sich bei der Reaktion verschieden[13]). Natriumsuperoxyd in der Kälte bildet lösliche Stärke[14]), welche aber wahrscheinlich Oxydationsprodukte enthält[15]).

Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure bildet sich Ameisensäure; mit Braunstein und Salzsäure: Chloral, Kohlensäure, Ameisensäure und andere Produkte[16]). Bei der Destillation mit Salzsäure bildet sich wenig Furfurol[17]). Salpetersäure liefert Zuckersäure, Weinsäure, Oxalsäure[18]); bei 40° gewinnt man außer Kohlensäure eine in Wasser leicht lösliche, reduzierende Säure, die $C_5H_6O_5$-Zusammensetzung zeigt, rechts dreht und ein unter 100° schmelzendes Hydrazon gibt[19]); rauchende Salpetersäure wirkt nitrierend. Brom hat in Chloroform gelöst bei Abschluß von Feuchtigkeit keine Wirkung. Bromwasserstoff und Brom in Chloroformlösung bilden einen orangefarbenen Körper[20]). Durch Versetzen einer Lösung von Stärke in konz. Salzsäure mit Bromwasser wird ein orangegelbes Pulver gebildet, welches leicht Brom verliert[21]). Mit Bromwasser auf 100° erhitzt, erzeugt Stärke Kohlensäure und etwas Bromoform[22]). Beim Erwärmen mit Brom oder Chlor und Alkali wird Stärke zu Chloroform bzw. Bromoform abgebaut[23]).

---

[1]) Schmidt u. Cobenzl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1000, 2456 [1884]. — H. Johnson, Proc. Chem. Soc. **193**, 106 [1897/98].

[2]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3075 [1890].

[3]) Vogel, Chem.-Ztg. **19**, 451 [1895]. — Dierssen, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 122 [1903].

[4]) Zulkowsky u. Franz, Chem. Centralbl. **1894**, II, 918.

[5]) H. Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1502, 1505 [1895].

[6]) A. Lebedew, Biochem. Zeitschr. **9**, 392 [1908].

[7]) C. H. Neilson, Amer. Journ. of Physiol. **15**, 412 [1906].

[8]) Blondeau de Carolles, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 416 [1844]. — Fehling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **55**, 13 [1845]. — Hönig u. Schubert, Monatshefte f. Chemie **6**, 708 [1885]; **7**, 429 [1886].

[9]) P. Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 1 [1879].

[10]) Hornemann, Jahresber. d. Chemie **1863**, 381.

[11]) P. Rischbieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1773 [1887].

[12]) H. Fenton u. M. M. Gostling, Journ. Chem. Soc. **79**, 361 [1901].

[13]) Z. Gatin-Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 578 [1909]. — A. v. Asbóth, Chem.-Ztg. **16**, 1517 [1892].

[14]) W. Syniewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2415 [1897].

[15]) A. Wroblewsky, Chem.-Ztg. **22**, 375 [1898].

[16]) Gorup, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 113 [1859].

[17]) W. H. Bloemendal, Pharmac. Weekblad **48**, 1249 [1906].

[18]) Guerin-Varry, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **8**, 31 [1883]. — Sohst u. Tollens, Chem.-Ztg. **11**, 99 [1887].

[19]) P. Petit, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 1375 [1892].

[20]) A. P. N. Franchimont, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, 91 [1883].

[21]) Fritsche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **12**, 291 [1834].

[22]) Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 11 [1874].

[23]) N. Collie, Journ. Chem. Soc. **65**, 262 [1894].

Mit Chlor sowie Brom bei Gegenwart von Wasser und nachheriger Behandlung mit Silberoxyd liefert Stärke Gluconsäure[1]). Mit Jod entsteht blaue Jodstärke, mit Bromjod oder Chlorjod violette Färbung[2]). Durch die Einwirkung von Kaliumpermanganat bilden sich Dextrinsäuren[3]). Mit Chromsäure entsteht vielleicht eine Verbindung[4]).

Wenn Stärke mit Oxydationsmitteln behandelt und nachher bei 30° getrocknet war, erhält der daraus gewonnene Kleister die Fähigkeit, bei Berührung von minimalen Mengen basischer Mineralsubstanzen gegen 70° sofort zu verflüssigen. Säuren und Neutralsalze üben keine Wirkung aus[5]).

Verhalten gegen Alkalien: Mit Ammoniak auf 150° erhitzt, entstehen braune stickstoffhaltige Produkte[6]). 1 proz. Kalilauge verwandelt Stärke in lösliche Form[7]). Stärkere Lösungen wirken wahrscheinlich ähnlich wie Säuren und erzeugen schließlich Dextrin und Glucose[8]). Mit einem Kohlenwasserstoff und Ätzkali versetzt bildet Stärke mit Wasser in der Kälte quellende, klebrige Massen[9]). An Stelle des Kohlenwasserstoffs ist jede Lösung geeignet, in welcher Stärke keine Kleister bildet (z. B. Natriumsulfat)[10]). Bei der Kalischmelze entstehen Oxalsäure, Essigsäure usw.[11]) Beim Erhitzen mit Barythydrat auf 150—180° gibt Gärungsmilchsäure, neben wenig Ameisensäure, Propionsäure, Oxalsäure, Kohlensäure, Oxybuttersäure, Glykolsäure[12]). Beim Destillieren mit Kalk bildet sich Metaceton[13]). Lösungen von Stärke geben mit Kali, Kalk, Strontian[14]) und Barytlösungen[15]) die entsprechenden Verbindungen. Vielleicht handelt es sich hier nur um eine Adsorption, wie es für Kalilauge, Ammoniak und Pyridin näher studiert wurde. Diese Adsorption zeigt sich abhängig von der abs. Menge des Alkali, von der Stärke der Base und vom physikalischen Zustand der Stärke, indem vollständig gelöste Stärke mehr aufnimmt[16]). Die Existenz der chemischen Verbindungen ist durch diese Versuche aber nicht ausgeschlossen[17]).

Basische Farbstoffe färben Stärke wasserecht und sehr gleichmäßig an, sulfurierte basische Farbstoffe wirken nicht so stark. Die Farbe wird langsam durch Alkohol, rascher durch Aceton entzogen. 100 g Kartoffelstärke nehmen 2,28 mg Fuchsin auf[18]). Theoretische Betrachtungen über Anfärben der Stärke hat H. Fischer publiziert[19]).

Stärke wird aus der Lösung durch Gerbsäure gefällt[20]). Beim Erwärmen mit Phenol gibt Stärke auf Zusatz von warmer Schwefelsäure eine Färbung[21]). Über die Einwirkung von Chloroform siehe bei Derivate.

Derivate: Stärkenatrium $C_{24}H_{39}O_{20}Na$ (Mol.-Gew. 670,31) oder $C_{24}H_{41}O_{21}Na$ (Mol.-Gew. 688,33). Fällt auf Zusatz von Alkohol aus der durchsichtigen Gallerte, welche aus Stärke durch die Einwirkung von Kalilauge entsteht. Amorpher, in kaltem Wasser löslicher, alkalisch reagierender Körper, welcher mit Jod und Säure Jodstärkereaktion gibt. Zieht an der Luft

---

[1]) J. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 11 [1874]. — Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 364 [1883].
[2]) H. Beckurts u. W. Freytag, Pharmaz. Centralhalle **27**, 231 [1886].
[3]) C. J. Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie **3**, 546 [1890].
[4]) C. O. Harz, Beihefte z. botan. Centralbl. **19**, 45 [1905].
[5]) J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 1046 [1905]; Zeitschr. f. Spiritusindustrie **31**, 137 [1908].
[6]) P. Thenard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **52**, 444 [1860]. — Schützenberger, Bulletin de la Soc. chim. **3**, 16 [1861].
[7]) A. Wroblewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2108 [1897].
[8]) Béchamp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 365 [1856].
[9]) The Arabol Manufacturing Company New-York, D. R. P. 180 830, 29. März 1906 [6. Febr. 1907].
[10]) J. Kantorowicz, D. R. P. 166 259, 3. Mai 1905 [19. Dez. 1905]; D. R. P. 157 896, 3. Juli 1903 [18. Jan. 1905]; D. R. P. 158 861, 13. Okt. 1903 [2. März 1905].
[11]) Gottlieb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 122 [1844].
[12]) P. Schützenberger, Journ. de Pharm. et de Chim. **25**, 141 [1892].
[13]) Frémy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 278 [1835].
[14]) C. J. Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie **1**, 232 [1888].
[15]) A. v. Asbóth, Repertorium d. analyt. Chemie **6**, 299 [1888].
[16]) E. Fouard, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 828 [1909].
[17]) A. Reychler, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **23**, 378 [1909].
[18]) W. Suida, Monatshefte f. Chemie **25**, 1107 [1904].
[19]) H. Fischer, Beihefte z. botan. Centralbl. **18**, 409 [1905].
[20]) G. Burchhardt, Chem.-Ztg. **11**, 1158 [1887].
[21]) A. Ihl, Chem.-Ztg. **11**, 19 [1887].

rasch Kohlensäure an und zersetzt sich schon bei wiederholtem Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol[1]).

Stärkekalium. Besitzt Zusammensetzung und Eigenschaften wie die Kaliumverbindung. Sie ist etwas löslicher in kaltem Wasser.

Stärkecalcium[2]) $C_6H_{10}O_5CaO$ (Mol.-Gew. 218,17) und $(C_6H_{10}O_5)_4CaO$ (Mol.-Gew. 704,41). Durch Fällen von Stärkelösungen mit Calciumsaccharatlösungen.

Stärkebarium[2]) $(C_6H_{10}O_5)_2BaO$ (Mol.-Gew. 477,53), $(C_6H_{10}O_5)_4BaO$ [3]) (Mol.-Gew. 801,69) und $(C_6H_{10}O_5)_8BaO$ (Mol.-Gew. 1450,01). Aus Stärkelösungen mit Barytwasser entstehender Niederschlag; unlöslich in verdünntem Alkohol.

Stärkeblei $(C_6H_{10}O_5)PbO$ (Mol.-Gew. 385,18). Durch Fällen von heiß bereiteter Stärkelösung mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung[4]).

Stärkezinn $C_{30}H_{64}O_{32} \cdot 4\,SnO_2$ (?). Beim Zusammenreiben von Stärke mit Zinnchloridlösung und Fällen mit Alkohol. Gibt nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff einen sich durch Jod nicht blau färbenden Körper (Dextrin?). — $C_{24}H_{56}O_{28} \cdot 7\,SnO_2$. Durch Erhitzen von Stärke mit Zinnchloridlösung auf 100° und Fällen mit Alkohol[5]).

Kupferoxydammoniakverbindung. Aus Stärke und Kupferoxydammoniak. Himmelblaue Masse, gibt schon bei 40° in feuchtem Zustande Ammoniak ab und wird grün. Durch längere Digestion mit Ammoniak löst sie sich auf, unter Bildung von löslicher Stärke[6]).

Stärkestrontium.[2]) Aus Stärkelösungen durch Fällen mit Strontiumlösungen und Alkohol, noch besser mit Strontiumsaccharatlösung. Unter denselben Bedingungen werden Dextrine nicht gefällt, nur auf Zusatz von Alkohol.

Stärkemonoformiat $(C_7H_{10}O_6)_6$ (Mol.-Gew. 1140,48) oder $(C_7H_{10}O_6)_6 + H_2O$ (Mol.-Gew. 1158,50). Durch 30 Minuten langes Erhitzen mit 1½—2 T. 99proz. Ameisensäure auf 90°. Amorphes stärkeähnliches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Phenol, Monochloressigsäure und Ameisensäure[7]). Unbeständig, zersetzt sich schon an der Luft[8]).

Stärketriformiat. Durch 30stündiges Einwirken der 3—4fachen Menge Ameisensäure auf Stärke bei 90°. Gibt nach der Verseifung keine Jodreaktion mehr[8]).

Stärkeacetate. Beim Erhitzen von Stärke mit Eisessig auf 100—105° [9]), oder durch dieselbe Behandlung bei Zimmertemperatur unter Zufügung von Mineralsäuren[10]). Je nach der Dauer der Einwirkung erhält man eine Reihe von Verbindungen mit fortschreitender Veränderung der physikalischen Eigenschaften. Die niedrigen Produkte sind unlöslich, die höher acetylierten sind in Wasser leicht löslich und geben Jodstärkereaktion; sie bilden beim Eintrocknen zusammenhängende, durchsichtige Häutchen.

Menge der Essigsäure auf 100 g Stärke	Temperatur	Dauer in Stunden	Durch Verseifung erhaltene Essigsäure %
20	105°	1	2,8
50	100°	5	4,2
100	100°	5	4,8
25	100°	13	6,6
50	100°	13	8,4
Mit Überschuß von Essigsäure gekocht		6	10,8
		10	17,4

[1]) Th. Pfeiffer u. B. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 285 [1881].
[2]) C. J. Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie **1**, 232 [1888].
[3]) A. v. Asbóth, Repertorium d. analyt. Chemie **6**, 299 [1888].
[4]) Payen, Berzelius' Jahresber. **18**, 325 [1865]. — Mulder, Berzelius' Jahresber. **19**, 436 [1866].
[5]) Payr, Jahresber. d. Chemie **1856**, 672.
[6]) Ch. E. Guignet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 528 [1889].
[7]) A. Kldiaschwili, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 905 [1904].
[8]) J. Traquair, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 288 [1909].
[9]) C. F. Cross, E. J. Bevan u. J. Traquair, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 200 145, 6. März 1907 [9. Juli 1908]. — J. Traquair, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 288 [1909].
[10]) A. Michael, Amer. Chem. Journ. **5**, 359 [1884].

Die 5 ersten Produkte sind in Wasser unlöslich, bei anhaltendem Kochen geben sie aber bleibende Lösungen. Sie geben mit Jod rote Färbung, welche nach Zufügung der äquivalenten Menge Alkali in blaue übergeht. Die zwei letzten Produkte sind leicht löslich in Wasser und können nur durch Fällung mittels Alkohol isoliert werden. Die letzte Substanz zeigt annähernd die Zusammensetzung eines Monoacetats. $(C_{12}H_{19}O_9) \cdot O \cdot (C_2H_3O)$ [1]) (Mol.-Gew. 366,18). Diastase und überhaupt alle Reagenzien wirken rascher ein als auf Stärke. In der Technik sind sie unter dem Namen „Feculose" bekannt. Durch Acetylierung der Stärke mit Acetylchlorid, mit Essigsäureanhydrid allein[2]) oder auf Zusatz von Schwefelsäure[3]) entstehen in Wasser unlösliche Produkte.

Stärkemonochlor-, Dichlor- und Trichloracetate entstehen durch die Einwirkung der entsprechenden Säuren auf Stärke. Leicht löslich in Aceton und in Lösungsmitteln, in welchen sich Fette lösen[4]).

Stärkexanthogenat $C_6H_9O_4—O—CS \cdot S—S \cdot CS—O \cdot C_6H_9O_4$ (Mol.-Gew. 474,42). Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die mit Natronlauge befeuchtete Stärke entsteht das Natriumsalz, aus welchem mit Jod nach folgender Gleichung der Ester gewonnen werden kann.

$2\,XO \cdot CS \cdot SNa + J_2 = 2\,NaJ + XO \cdot CS \cdot S—S \cdot CS \cdot OX$ [5]).

Nitrate: Stärkemononitrat $C_{12}H_{19}O_9(NO_3)$ (Mol.-Gew. 369,16). Entsteht neben Dinitrat beim Lösen von Stärke in kalter rauchender Salpetersäure und Fällen mit Wasser. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther[6]).

Stärkedinitrat[7]) $C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$ (Mol.-Gew. 414,16). Unlösliche Formen. Man zerreibt trockne Stärke mit 5—8 T. rauchender Salpetersäure bei 20° und fügt 20—30 T. Wasser zu. Der Niederschlag wird in ein Gemisch von 10 T. Eisessig und 1 T. Essigsäure (mit 3 T. äquivalenten Wassers gelöst) gebracht und mit Wasser gefällt. Unlöslich in 95 proz. Alkohol und Äther, leicht in Eisessig.

Lösliche Formen: Bei der Einwirkung von 10—12 T. rauchender Salpetersäure auf 1 T. Stärke bei 20°. Unlöslich in 95 proz. Alkohol, löslich in Alkoholäther, Aceton und Eisessig. Beide Formen explodieren bei 198—200°. Bei höherer Temperatur entstehen auch in Alkohol lösliche Dinitrate[8]).

Stärketetranitrat[7]) $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ (Mol.-Gew. 504,17). Tritt ebenfalls in zwei Formen auf, die sich voneinander in der Löslichkeit in Ätheralkohol unterscheiden, beim Eintragen von 1 T. Stärke in 12 T. rauchender Salpetersäure und Versetzen der abgekühlten Lösung mit 8 T. Schwefelsäure.

Stärkepentanitrat[9]) $C_{12}H_{15}O_5(O \cdot NO_2)_5$ (Mol.-Gew. 549,17). Beim Eintragen von Stärke in die 5fache Menge von einem Gemisch aus 1 T. Salpetersäure (Dichte 1,5) und 3 T. Schwefelsäure (Dichte 1,8). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Aceton, Essigäther und Nitrobenzol. Entflammungspunkt 160°.

Stärkehexanitrat $C_{12}H_{14}O_4(O \cdot NO_2)_6$ (Mol.-Gew. 594,17). Bildet sich neben Pentanitrat beim Eintragen einer salpetersauren Lösung von Stärke nach eintägigem Stehen in starker Schwefelsäure. Unlöslich in Wasser, 96 proz. Alkohol und Äther, löslich in Aceton, Nitrobenzol, Essigäther. Entflammungspunkt 155° [9]).

Man trägt Reisstärke unter Kühlung in ein Gemisch von 10 Vol. Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und 20 Vol. konz. Schwefelsäure ein, läßt 24 Stunden bei 8° stehen und gießt in Eiswasser. Weißes Pulver, explodiert bei 194° [10]).

Alle angeführten Nitrate und ihre Formeln sind einstweilen provisorisch aufgestellt; die Verhältnisse sind in Wirklichkeit viel komplizierter, indem gleichmäßiger Übergang zwischen

---

[1]) C. F. Cross, E. J. Bevan u. J. Traquair, Chem.-Ztg. **29**, 527 [1905].
[2]) A. Michael, Amer. Chem. Journ. **5**, 359 [1884].
[3]) Zd. H. Skraup, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2413 [1899].
[4]) A. Kldiaschwili, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 905 [1904].
[5]) Ch. F. Cross, E. J. Bevan u. J. F. Briggs, Journ. Chem. Soc. **91**, 612 [1907].
[6]) Braconnot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **7**, 249 [1833]. — Pelouze, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **29**, 38 [1839]. — Buys, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 47 [1843].
[7]) Béchamp, Annales de Chim. et de Phys. [3] **64**, 311 [1862].
[8]) Béchamp, Annales de Chim. et de Phys. [3] **64**, 311 [1862]. — Reichardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1020 [1875].
[9]) O. Mühlhäuser, Dinglers polytechn. Journ. **284**, 137 [1892].
[10]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 87 [1898]. — W. Syniewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1795 [1898].

den Produkten existiert. Bei gleichem Stickstoffgehalt wächst die Löslichkeit der Nitrate mit der Abnahme des Molekulargewichtes bzw. mit dem Absinken der inneren Reibung. — Die Stärkenitrate haben in Acetonlösung eine viel geringere Viscosität wie die entsprechenden, gleich zusammengesetzten Nitrate der Cellulose. In einer 5 proz. Lösung ist die Viscosität einer Cellulosenitratlösung 9000 mal größer[1]).

Ein Produkt, welches 14,08% Stickstoff enthielt, gab nach der Verseifung eine stark reduzierende, linksdrehende, caramelartig riechende Säure, wahrscheinlich ein Homologes von Oxybrenztraubensäure[2]).

Stärkeschwefelsäureester[3]) (Ätherschwefelsäuren der Stärke) $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$, wobei $\frac{x}{n} = \frac{1}{1}, \frac{5}{4}, \frac{4}{3}$ usw. Bilden sich beim Zusammenreiben von Stärke mit konz. Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Zusammensetzung, Drehung und Kupferreduktionsvermögen wechseln mit der Temperatur, der angewandten Säuremenge und der Einwirkungsdauer. Bei niedriger Temperatur erhaltene Produkte besitzen höheres Drehungsvermögen. Die wässerigen Lösungen zerfallen langsam in der Kälte, schnell beim Kochen, unter Abspaltung von Schwefelsäure, wobei Verzuckerung eintritt. Bei der Behandlung mit Alkohol scheiden sich säureärmere Verbindungen in Form kleiner Kügelchen ab.

Formaldehydstärke (Formalinstärke). Entsteht durch Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke. In kaltem und heißem Wasser unlösliches amorphes Pulver, welches noch bei 180° beständig ist. Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird es allmählich in ihre Bestandteile gespalten[4]). Acetaldehyd und Paraldehyd bildet ähnliche Verbindungen[5]).

In Gegenwart von Alkalien bilden sich Produkte, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Formaldehyd abspalten, deshalb mit Vorteil als Desinfektionsmittel verwendbar sind[6]).

Jodstärke. Mit Jodlösungen gibt Stärke in fester Form, wie auch als Lösung oder Kleister eine charakteristische indigoblaue Färbung, welche beim Erwärmen verschwindet, aber beim Abkühlen der Lösung wieder auftritt[7]). Nach längerem Erwärmen kehrt die blaue Farbe nicht mehr wieder[8]).

Die Reaktion scheint nur bei Gegenwart von Spuren Jodwasserstoff zu gelingen[9]).

Alkalien, arsenige Säure, schweflige Säure, Natriumthiosulfat, Alkohol, Chloroform, viel Chloralhydrat[10]), Tannin[11]), viele Phenole[12]), Proteine[13]), arabischer Gummi und gekochter Malzextrakt[14]) stören die Reaktion.

Durch konz. Kaliumjodidlösung[15]) geht blaue Jodstärke in rote über, wobei eine $KJ \cdot J_4$-Gruppe in 2 Gruppen $KJ \cdot J_2$ übergeführt werden soll, durch Wasser wird aus dieser wieder blaue Jodstärke gebildet. Eine Fällung tritt ein nur in Gegenwart von Säuren oder Salzen, die auf Jod nicht einwirken. Zur Darstellung kann man eine Lösung von Stärke in konz. Salzsäure mit Jodlösung fällen[16]), oder bringt man die Jodstärke aus ihrer Lösung durch starkes Ansäuern mit Schwefelsäure zur Fällung und wäscht den Niederschlag mit Wasser[17]).

---

1) B. Berl u. R. Bütler, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**, 82—84 [1910].

2) E. Berl u. W. Smith jun., Journ. Chem. Soc. Ind. **27**, 534 [1908].

3) Blondeau de Carolles, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 416 [1844]. — Fehling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **55**, 13 [1845]. — Hönig u. Schubert, Monatshefte f. Chemie **6**, 708 [1885]; **7**, 429 [1886].

4) A. Classen, D. R. P. 92 259 [1896]; 94 628 [1896]; 99 378 [1896].

5) A. Classen, D. R. P. 95 518 [1897].

6) E. R. L. Blumer, D. R. P. 179 590, 25. Okt. 1904 [11. Dez. 1906].

7) Lassaigne, Annales de Chim. et de Phys. [2] **53**, 109 [1833]. — Pohl, Jahresber. d. Chemie **1861**, 716. — Bruckner, Monatshefte f. Chemie **4**, 906 [1883].

8) C. F. Roberts, Amer. Journ. Science Silliman [3] **47**, 422 [1894]; Chem. Centralbl. **1894**, II, 147.

9) H. B. Stokes, Chem. News **56**, 112 [1887]. — Meineke, Chem.-Ztg. **18**, 157 [1894]. — Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 691 [1887].

10) E. Schär, Pharmaz. Centralhalle **37**, 540 [1896]. — R. Mauch, Archiv f. Pharmakol. **240**, 166 [1901].

11) E. Heintz, Jahresber. f. Agrikulturchemie **1879**, 499.

12) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 315 [1905].

13) E. Puchot, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1439 [1876].

14) J. Grüß, Jahresber. d. wissensch. Botanik **26**, 379 [1896].

15) F. E. Hale, Amer. Chem. Journ. **28**, 438 [1902].

16) Fritsche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **12**, 287 [1834].

17) Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 691 [1887].

Aus Chloroformlösung oder aus anderen Lösungsmitteln wird reines Jod durch Stärke nicht aufgenommen[1]). Man konnte noch nicht endgültig feststellen, ob Jod und Stärke eine Verbindung, eventuell mehrere Verbindungen bildet, oder ob es sich um eine Lösung von Jod in Stärke handelt[2]).

Nach Mylius würde sie $4\,C_{24}H_{40}O_{20}J + HJ$ Zusammensetzung besitzen[3]). Seifert gibt der Jodstärke die Formel $(C_{24}H_{40}O_{20})_6J_7$ [4]). In Gegenwart von überschüssiger Stärke sollte die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_8J$ entstehen[5]). Nach elektrischen Leitfähigkeitsmessungen ist Jodstärke eine Verbindung, zwar ein Additionsprodukt von Jod und Jodwasserstoff oder Jodkalium. Die Zusammensetzung ist wahrscheinlich $(C_6H_{10}O_5)_4HJ$.

Die Lösungen von Jodstärke verhalten sich wie Suspensionen. Spektren wässeriger Jodlösungen wurden auch untersucht[6]). Die blaue Farbe der Jodstärke sollte durch gewisse aromatische Stoffe verursacht werden (?)[7]). Durch Schütteln mit Chloroform wird nicht zerlegt[8]). Erhitzt man Jodstärke im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 100°, so wird sie dauernd entfärbt[9]). Beim Kochen mit Jodstärke an der Luft entsteht etwas Jodwasserstoff[10]). Aus Jodstärke kann man die Stärke unverändert regenerieren[11]). Durch Erhitzen von Stärke mit Lugolscher Lösung im Autoklaven auf 130° in 15 Minuten wird Jodstärke in Wasser löslich und kann durch Dialyse gereinigt werden. Entfernt man jetzt das Jod durch Kochen, so setzen sich beim Erkalten Stärkekörner vom Durchmesser bis 0,02 mm ab[12]).

Verbindungen mit Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe. Bei der Einwirkung von Chloroform auf Stärke entsteht ein Produkt, das auf Zusatz von Wasser noch quillt, aber nicht mehr klebt und Chlor in fester Bindung enthält. Bei der Anwendung von trockner Stärke ist das Produkt äußerlich von gewöhnlicher Stärke kaum zu unterscheiden; es gibt mit Jod auch Blaufärbung. Die Produkte aus angefeuchteter Stärke zeigen beim Trocknen hornartige Beschaffenheit[13]). Gleiche Wirkung kann erzielt werden mit verschiedenen Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe, wobei die entstehenden Produkte folgenden Chlor- bzw. Brom- oder Jodgehalt zeigen: mit Acetylentetrachlorid 2,22%, mit Tetrachloräthylen 2,37%, mit Äthylenbromid 3,99% Brom, mit Äthylbromid 2,04% Brom, mit Jodäthyl 3,06% Jod, mit Jodoform 2,05% Jod. Die Produkte sollen zur Wundbehandlung und zu sonstigen Zwecken in der Medizin Verwendung finden[14]).

---

[1]) F. W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 360 [1894]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 783 [1895].

[2]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 23. — F. W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 360 [1894]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 783 [1895]. — B. Bruckner, Monatshefte f. Chemie **4**, 889 [1883]. — F. W. Küster, Tagblatt d. Naturforscherversammlung **1894**, 161; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1893**, 50. — F. Seyfert, Zeitschr. f. angew. Chemie **1**, 15 [1888]. — Mylius, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 306 [1887]. — Vogel, Jahresber. d. Chemie **1873**, 829. — H. B. Stokes, Chem. News **56**, 212 [1887]; **57**, 183 [1888]. — F. Musset, Pharmaz. Centralhalle **37**, 556 [1897]. — G. Porvier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114** [1892]; **124**, 565 [1897].

[3]) Ch. F. Roberts, Amer. Journ. Science Silliman [3] **47**, 422 [1894]; Chem. Centralbl. **1894**, II, 147. — F. E. Hale, Amer. Chem. Journ. **28**, 438 [1902].

[4]) Seifert, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1888**. — Rouvier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 501 [1892].

[5]) Rouvier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 501 [1892].

[6]) C. Fr. v. Krukenberg, Verhandl. d. physikal.-med. Gesellschaft zu Würzburg **18**, Nr. 9 [1884]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1884**, 37.

[7]) E. Jentys, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1907**, 203.

[8]) Dastre, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [7] **5**; **35**, 636 [1883]. — F. Musset, Pharmaz. Centralhalle **37**, 587 [1896].

[9]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie **84**, 385 [1861]. — Guichard, Bulletin de la Soc. chim. **5**, 115, 278 [1863].

[10]) Tomlinson, Philosophical Magazine **20**, 168 [1885].

[11]) M. Padoa u. B. Savaré, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, I, 467 [1905].

[12]) H. Rodewald u. A. Kattein, Sitzungsber. d. Berliner Akad. **33**, 628 [1899]; Centralbl. f. Physiol. **13**, 299 [1899/1900].

[13]) G. Hertel u. G. Hornung, D. R. P. Kl. 12o. Nr. 220 850, 28. März 1909 [8. April 1910].

[14]) G. Hertel u. G. Hornung, D. R. P. Kl. 12o. Nr. 220 851, 28. März 1909 [8. April 1910].

Lösliche Stärke (löslich gemachte Stärke).[1]

Wird oft verwechselt mit Amylodextrin. Amylodextrin von Syniewski ist auch lösliche Stärke[2]). Nach Tanret ist lösliche Stärke ein Gemisch von verschiedenen Substanzen, die sich voneinander in Drehungsvermögen und Reduktion unterscheiden[1]). Nach Maquenne sind die löslichen Stärken Varietäten der Amylose, welche die niedrigeren Körper der Reihe enthalten[3]).

Die Zusammensetzung ist nach Syniewski[2])

$$(C_{54}H_{90}O_{45})_n + \tfrac{3}{2}\, n\, H_2O \text{ bzw. } (C_{54}H_{96}O_{48})_n - \tfrac{3}{2}\, n\, H_2O \; (?)$$

Bildung: Durch Erhitzen von Stärke mit Wasser unter Druck auf 140—150° (siehe dort). Durch Behandeln mit sehr verdünnter Salzsäure[4]) oder Schwefelsäure[5]) in der Wärme oder mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur[6]). Durch die Einwirkung von 1 proz. Kalilauge zuerst in der Kälte (2—4 Stunden), dann unter Erwärmen (30 Minuten)[7]). Bei der Behandlung von Stärke mit Chlor[8]). Mit Natriumsuperoxyd in der Kälte[9]). Mit Ammoniumpersulfat[10]), Kaliumpermanganat[11]); mit Perboratgemisch bei 100°[12]). Beim Erhitzen mit verdünnter Ameisensäure oder Essigsäure auf 115°[13]) oder Oxalsäure, Weinsäure und Borsäure auf 80°[14]). Mit Kieselfluorwasserstoffsäure unterhalb 100°[15]). Durch die Einwirkung von heißem Glycerin[16]).

Darstellung: Man läßt Kartoffelstärke mit 7,5 proz. Salzsäure 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder 3 Tage bei 40° stehen, entfernt die Säure vollständig durch Waschen mit kaltem Wasser und trocknet an der Luft[6]). Man behandelt Stärke 1/2 Stunde mit 1°/00 Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wäscht vollständig aus, trocknet bei 30° und erhitzt 8—10 Tage auf 46° oder 1 1/2 Stunden auf 100—110°[17]).

Physiologische Eigenschaften: Mit Diastase wird sie hydrolysiert, so wie es bei Stärke beschrieben ist, da sich vor der Hydrolyse zuerst immer lösliche Stärke bildet. Auch die übrigen physiologischen Eigenschaften siehe bei Stärke.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißer, amorpher Körper. Löslich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Molekulares Lösungsvolumen 92,6—93,3, auffallend klein[18]). Bei der ultramikroskopischen Untersuchung zeigt die wässerige Lösung in dunklem Felde zahlreiche helle Punkte mit Brownscher Bewegung[19]). Die wässerige Lösung der löslichen Stärke zeigt, ebenso wie der Stärkekleister, die Erscheinung der Retrogradation, und die Geschwindigkeit des Vorganges wird durch dieselben Faktoren bedingt[20]). Eine Lösung von Kartoffelstärke koaguliert beim Gefrieren. Säuren und Basen geben wieder kolloidale Lösungen.

---

1) Ch. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1775 [1909].

2) V. Syniewski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1902**, 435; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 201 [1902].

3) L. Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, I—XV [1906].

4) O. Foerster, Chem.-Ztg. **21**, 41 [1897]. — Bondonneau u. Foret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **105**, 617 [1887].

5) Salomon, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 111 [1883].

6) Lintner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 381 [1886]. — Förster, Chem.-Ztg. **21**, 41 [1897].

7) A. Wroblewsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2108 [1897].

8) H. Kindscher, D. R. P. 168 980, 15. Nov. 1902 [20. März 1906].

9) W. Syniewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2415 [1897].

10) Trust chimique Lyon, D. R. P. 134 301 [1901].

11) O. Bredt & Co., D. R. P. 156 148, 6. Okt. 1903 [28. Nov. 1904].

12) Stolle & Kopke, D. R. P. 202 229, 6. Jan. 1907 [1. Okt. 1908].

13) E. R. L. Blumer, D. R. P. 137 330, Kl. 89k [1901].

14) F. Fol, D. R. P. 119 265 [1901].

15) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld, D. R. P. Kl. 89k Nr. 214 244, 1. Juli 1908 [28. Sept. 1909].

16) K. Zulkowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1395 [1880].

17) Wolff u. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1403 [1905].

18) Cross u. Bevan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2198 [1909].

19) E. Fouard, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 836 [1908].

20) E. Fouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 501 [1907]; **146**, 285 [1908]. — L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 317 [1908]. — W. Syniewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2415 [1897]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 241 [1902].

Schwächere Elektrolyte und Neutralsalze wirken im gleichen Sinne, aber schwächer[1]). Die Pseudolösung von einem Präparat (nach Wolff und Fernbach bereitet) gibt bei der Filtration durch eine Collodiummembran klare Lösungen, welche sich gegenüber dem Lichtstrahl und bei der Kataphorese als wahre Lösungen verhalten, außerdem einen kolloidalen Rückstand[2]). Letzterer ist immer ärmer an Säure (Phosphate) als die Lösung[3]). Die Lösung enthält die Amylose[4]); sie wird beim Stehen opalisierend und gerinnt später[5]), wobei das Drehungsvermögen abnimmt[3]). Der Prozeß ist reversibel[6]). Wenn man die Pseudolösung unter Benutzung von Kollodiumfilter verschiedener Textur, und welche aus Kollodium mit verschiedenem Alkoholgehalt darstellbar sind, filtriert, so besitzen die Filtrate wechselnden Stärkegehalt und verschiedenes Drehungsvermögen. Letzteres wächst mit der Menge der in Lösung enthaltenen Stoffe. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Lösung wächst von dem ursprünglichen Wert von $73{,}4 \times 10^{-6}$ bis zu einem konstanten Maximum von $226{,}7 \times 10^{-6}$, welches nach ungefähr 12 Tagen erreicht wird, und während derselben Zeit vollzieht sich auch die Retrogradation, welche durch Erreichen des Leitfähigkeitsmaximums aufhört. Die Retrogradation muß also als Ergebnis einer Trennung der mineralischen und organischen Bestandteile des Kolloids betrachtet werden. Die verschiedenen Filtrate verlieren bei teilweiser Verdampfung und Verdünnen auf dem ursprünglichen Volumen, oder durch $^1/_2$stündiges Erhitzen auf 100° teilweise ihre Filtrationsfähigkeit durch dieselbe Membran[7]).

Die mit Kalilauge erzeugten Lösungen der Stärke zeigen, je nach der Stärkesorte, verschiedene Viscosität[8]).

Für ein Präparat, welches nach Lintner dargestellt wurde, ist: $[\alpha]_D^{15,5^\circ}$ für eine 2,5—4,5 proz. wässerige Lösung = $+202{,}0$ [9]); $[\alpha]_D^{20^\circ}$ in 10 proz. Lösung = $+195{,}3°$ [10]).

Die Drehung nimmt in Gegenwart von Alkali mit steigender Alkalikonzentration ab und strebt deutlich dem $[\alpha]_D = +140{,}4°$ der Maltose zu. Der Vorgang ist durch Säuren reversibel[6]). Demselben Grenzwert nähert sich das Rotationsvermögen, wenn man die Lösung durch wiederholtes Erwärmen auf 100° immer mehr koaguliert[6]). Reduziert nicht Fehlingsche Lösung; färbt sich mit Jod rein blau[11]). Die falls vorhandene Reduktion stammt von einer Verunreinigung mit Amylodextrin[12]). Wird durch Ammonium, Magnesiumsulfat und Natriumsulfat bei 33° gefällt, in der Kälte mit Natriumsulfat nicht[13]). Tannin gibt einen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Alkohol in Wasser wieder löslich ist[14]). Mischt sich mit wässeriger Gelatine nicht[15]). Mit Salzsäure wird sie genau so wie Stärke hydrolysiert, Wasser allein bei 140—145° erzeugt nur 3,99% d-Glucose[10]). Durch Brom bildet sich eine Säure, welche mit der aus der Stärke mit Kaliumpermanganat gewonnenen Ähnlichkeit zeigt[10]). Dieses Oxydationsprodukt gibt ein Osazon mit Schmelzp. 195°. Salpetersäure erzeugt ein dem Stärkehexanitrat ähnliches Produkt[16]). Bildet Acetylverbindungen[14]). Mit Salzsäure, welche in Essigsäureanhydrid gelöst war, behandelt, gibt unter Schütteln nach 7 Stunden ein Acetochlorprodukt der löslichen Stärke, nach 14tägigem Stehen einen Chloracetylkörper eines Erythrodextrins, nach 4 Monaten Acetochlorglucose[17]).

Derivate: Vergleiche auch die Derivate der Stärke, wobei auch viele der Derivate der löslichen Stärke beschrieben sind.

---

[1]) G. Malfitano u. A. Moschkoff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 710—711 [1910].
[2]) E. Fouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 285 [1908].
[3]) E. Fouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 931 [1908].
[4]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 317 [1908].
[5]) E. Fouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 978 [1908].
[6]) E. Fouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 502 [1909].
[7]) E. Fouard, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 836 [1908].
[8]) W. F. A. Ermen, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 501 [1907]. — A. Binz u. T. Marx, Die chemische Industrie **32**, 167—169 [1909]. — Saare u. Martens, Zeitschr. f. Spiritusind. **26**, 437 [1903].
[9]) H. T. Brown, G. H. Morris u. J. H. Millar, Journ. Chem. Soc. **71**, 72 [1897].
[10]) W. Syniewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1791 [1898].
[11]) W. Syniewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2415 [1897].
[12]) J. S. Ford, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 414, 477 [1904].
[13]) R. A. Young, Journ. of Physiol. **21**, 16 [1897].
[14]) A. Wroblewski, Chem.-Ztg. **22**, 375 [1898].
[15]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **2**, 698 [1896].
[16]) W. Syniewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1795 [1898]. — W. Will u. F. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 87 [1898].
[17]) Zd. Skraup u. F. Menter, Monatshefte f. Chemie **26**, 1420 [1905].

Bariumverbindung[1]) $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot BaO$ (?). Beim Fällen der Lösung mit Barytwasser.

Triacetylderivat. Aus der Acetochlorverbindung mit Silberacetat neben anderen Abbauprodukten. Sintert bei 165°, wird bei 235° durchsichtig und bräunt sich bei 255° unter Zersetzung. Löslich in Essigäther; gibt mit Jod keine Färbung[2]). Entsteht auch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf lösliche Stärke[3]). Leicht löslich in Essigäther, löslich in Eisessig und Aceton, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. $[\alpha]_D$ in Essigäther (c = 3,1064) = +163,6°. Zersetzungsp. 275°. Gibt bei der Verseifung lösliche Stärke[3]).

Acetylderivat.[4]) Mit Acetylchlorid und Bariumcarbonat bei 120—140° dargestellt. $(C_{18}H_{25}O_{16})(COCH_3)_7$ (?). Feines, fast weißes, amorphes Pulver. Schmelzp. unscharf bei 110—120°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig. Gibt bei der Verseifung lösliche Stärke. Nach mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Acetat: $n[(C_{54}H_{66}O_{48} - \frac{3}{2} H_2O) \cdot (C_2H_3O)_{30}]$ (?). Schmelzp. 280—281° unter Zersetzung[1]).

Acetochlorverbindung.[2]) Entsteht nach 7stündigem Schütteln mit bei 0° mit Salzsäure gesättigtem Essigsäureanhydrid bei 40°. Sintert bei 170°, bräunt sich und zersetzt sich bei 270° unter Gasentwicklung. Löst sich in Essigäther. $[\alpha]_D$ in Essigäther (c = 2,7) = +169°. Der Chlorgehalt des Körpers steigt mit der Löslichkeit in Benzol.

Benzoat.[4]) Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid und Bariumcarbonat auf 120—140°. $C_{18}H_{25}O_{16}(CO \cdot C_6H_5)_7$ (?). Weißes, amorphes Pulver. Schmelzp. über 120°. Löslich in Eisessig.

Nitrat[5]) $2[C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3]$ (?). Durch Behandeln von löslicher Stärke (12 g) mit starker Salpetersäure (70 ccm) bei 0° und Versetzen mit Wasser. Löslich in Äther, unlöslich in Chloroform.

Formaldehydverbindung.[6]) Beim Stehen von Stärke (2 Monate) mit 40 proz. Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Dasselbe erhält man sofort mit löslicher Stärke und Formaldehyd. Die Lösung krystallisiert langsam in Sphärokrystallen, welche den Stärkekörnern ähnlich sind. Wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt oder mit Säure versetzt, wird sie hydrolysiert, wobei die Jodreaktion langsam über Braun, Rotbraun, Rot und Violett in Blau übergeht. Verliert bei 105° vollständig Formaldehyd, und bleibt lösliche Stärke zurück. Färbt sich mit Jod nicht.

Jodverbindung der löslichen Stärke $[(C_{54}H_{90}O_{45} + \frac{3}{2} H_2O)J_3]_4$[7]). Durch Versetzen der Lösung mit überschüssiger Jodlösung und Abzentrifugieren des blauen Niederschlages (vgl. auch Jodstärke).

Amylose[8]) (Amylocellulose[9]), Farinose[10]), α-Amylose[11])).

Ist wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Kondensationsprodukte, welche die Eigenschaft, sich mit Jod rein blau zu färben, gemeinsam haben, welche sich aber durch eine verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen die lösende Wirkung der Amylase voneinander unterscheiden[12]). A. Meyer glaubte eine Zeitlang, daß sie in der Stärke nicht vorgebildet wäre, sondern durch die Einwirkung der Säure bzw. der Enzyme entsteht[13]).

[1]) W. Syniewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1791 [1898].
[2]) Zd. Skraup u. H. Sirk, Monatshefte f. Chemie **26**, 1433 [1905].
[3]) Fr. Pregl, Monatshefte f. Chemie **22**, 1049 [1901].
[4]) W. Syniewski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1902**, 435; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 239 [1902]. — Schützenberger u. Naudin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 77 [1871].
[5]) Brown u. Millar, Journ. Chem. Soc. **75**, 309 [1899].
[6]) W. Syniewski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1902**, 435; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 201 [1902].
[7]) W. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 208 [1902].
[8]) L. Maquenne u. E. Roux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 723 [1905].
[9]) Guérin-Varry, Annales de Chim. et de Phys. [2] **56**, 225 [1834]. — Brown u. Heron, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 165 [1879]. — Payen u. Persoz, Annales de Chim. et de Phys. [2] **56**, 337 [1834].
[10]) H. v. Mohl, Botan. Ztg. **17**, 225 [1859].
[11]) A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner. Jena 1895. S. 2—14.
[12]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 213 [1904]. — N. Castoro, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 603 [1909].
[13]) A. Meyer, Botan. Ztg. **44**, 697 [1886].

Vorkommen und Bildung: Der wasserlösliche Teil der Stärkekörner, etwa 55—60%[1]), ist Amylose. Stärkemehl aus grünen Erbsen verhält sich wegen des großen Gehaltes an Amylose beinahe so wie Amylose[2]). Im frischgebackenen Brot tritt schon nach einigen Stunden in geringen Mengen auf und nimmt mit der Zeit zu[3]). Scheidet sich bei der Koagulierung des Stärkekleisters in kleine Klümpchen aus. Nach etwa 2wöchigem Stehen des Kleisters in antiseptisch aufbewahrtem Zustande werden etwa 10% Amylose ausgeschieden, ohne daß damit die Koagulierung sein Ende erreicht hätte. Die Geschwindigkeit der Ausscheidung nimmt mit der Zeit ab; sie ist um so größer, je weniger hoch die Stärke bei der Verkleisterung erhitzt worden war. Die Ausscheidung der Amylose ist in hohem Maße durch die begleitenden Mineralstoffe bedingt[4]). Viel rascher als durch die spontane Rückbildung entsteht die Amylose durch die Wirkung der Amylokoagulase[5]). Die Bildung der Amylose, wenn die diastatische Wirkung einmal begonnen hat, schreitet selbst dann weiter fort, wenn die Diastase einer höheren Temperatur unterworfen wird als jener, bei welcher sie im Malzauszug zerstört wird. Das Erhitzen vermindert und verändert in keiner Weise die Widerstandsfähigkeit der Amylose, welche sich bilden kann und sich gebildet hat gegen die Amylosewirkung[6]). Beim Vorgang der Ausscheidung von Amylose genügt die Erscheinung einzuleiten, damit sich dieselbe auch nach der Zerstörung der Enzyme fortsetzt. Die Bildung der Amylose kann durch einen nachträglichen Zusatz von überschüssigem Malzauszug, infolge eintretender Verzuckerung oder durch andauerndes Erwärmen auf 60° aufgehoben werden. Die Amylose wird sich aus einem Kleister, welchem kein Enzym zugesetzt worden war, nicht ausscheiden, wenn man den Kleister auf ca. 60° erwärmt. Bei einem Stärkekleister, der durch Erhitzen unter Druck verflüssigt worden ist, kann die Ausscheidung der Amylose durch Haferauszug allein bewirkt werden. Spontan, ohne Enzym bildet sich auch leichter die Amylose aus einem unter Druck verflüssigten Kleister. Der Unterschied in den ausgeschiedenen Amylosemengen, welche einerseits auf Zusatz von Enzym, andererseits bei spontaner Koagulierung auftreten, ist um so größer, je länger die Stärke bei der vorherigen Verflüssigung erhitzt worden war, wobei sie sich von ihrem natürlichen Zustande mehr oder weniger entfernt hat[7]). Die Ausscheidung der Amylose wird durch die Lösungsmittel des Amylopektins begünstigt, und umgekehrt verzögert seine Gegenwart den Vorgang[8]).

Darstellung: Man läßt eine Lösung von löslicher Stärke sich zurückbilden und behandelt bei niedriger Temperatur mit Diastase, wobei Amylopektin in Lösung geht und ein Teil der in Lösung gebliebenen Amylose verzuckert wird. Dann wird zweimal mit heißem Wasser bei 120° behandelt, nachher mit Malzauszug bei 56°, um die weniger widerstandsfähigen Amylosen zu entfernen. Der Rückstand wird abgesaugt und unter vermindertem Druck getrocknet[9]).

Die älteren Darstellungsmethoden mittels Malzauszug oder mit Säuren führten immer zu geringen und sehr wechselnden Ausbeuten. Je nach der Zeitdauer des Stehenlassens der Stärkelösung vor dem Zusatze der Diastase und der Temperatur, bis zu welcher die Lösung dabei abgekühlt war, erhielt A. Meyer 1—30%.

Bestimmung. Qualitativer Nachweis: Man setzt zu der untersuchenden Lösung konz. Alkali und säuert an mit Salzsäure. Auf Zusatz von Jod entsteht jetzt Blaufärbung auch bei Anwesenheit von geringen Mengen[5]).

Quantitative Bestimmung: Man erhitzt 2,5 g Stärke $^1/_2$ Stunde auf 145—150°, kühlt auf 65° ab und gibt sofort 10 ccm eines 10proz. Malzauszuges zu, füllt nach der Verzuckerung auf 200 ccm auf, hydrolysiert 100 ccm des Filtrates mit 1 ccm Schwefelsäure im Autoklaven bei 120° und bestimmt in der neutralisierten Lösung die d-Glucose durch Titration. Eine zweite Probe wird nur auf 100° erhitzt und sonst so wie früher verfahren.

---

[1]) Gatin-Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 540 [1908].
[2]) A. Fernbach u. J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1547 [1905].
[3]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1356 [1904].
[4]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 88 [1903].
[5]) L. Maquenne, A. Fernbach u. J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 49 [1904].
[6]) A. Fernbach u. J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 819 [1904].
[7]) J. Wolff u. A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 95 [1905].
[8]) L. Maquenne u. E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1303 [1905]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 723 [1905].
[9]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 441 [1905].

In einer dritten Probe bestimmt man die bei 65° verzuckerbare Amylose, indem man erst auf 100° erhitzt, um die Substanz aufzulösen, dann 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt und sonst dieselbe Operation ausführt, wie bei den zwei anderen Proben. Die Differenz der ersten und dritten Bestimmung gibt die zwischen 65—150° = A, die Differenz der ersten und zweiten Bestimmung die zwischen 100—150° unlösliche und unverzuckerbare Substanz = B an. Der Unterschied: A—B entspricht den zwischen 65° und 100° unlöslichen und unverzuckerbaren Amylosen[1]).

Physiologische Eigenschaften: Ist in Malzauszug unlöslich. In gelöstem Zustande wird durch Malzauszug schon bei niedriger Temperatur vollständig in Maltose verwandelt. Läßt sich bei 45° mit Gerstenauszug ebenso rasch wie mit Malzauszug nach vorheriger Auflösung bei 150° vollständig zu Maltose hydrolysieren, während Stärke unter denselben Bedingungen sich gegen die beiden Auszüge verschieden verhält[2]). Gibt bei der Behandlung mit Hundepankreassaft Maltose und zurückgebildete Amylosen[3]). Der Nährwert der Amylose ist wahrscheinlich für den Menschen ein geringerer als der Stärke[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die nach dem angegebenen Verfahren bereitete Amylose ist unter vermindertem Druck getrocknet eine hornähnliche, harte Masse, welche etwa 1,6% kieselsäurehaltige Asche enthält neben wenig stickstoffhaltigen Produkten. Bei 125° wird sie durch Wasser nicht merklich angegriffen, aber gegen 155° geht sie vollständig in Lösung.

Amylose ist bei 100° teilweise, in überhitztem Wasser völlig löslich, ohne Kleisterbildung[5]). Nach 10 minutigem Erhitzen von 5 g in 60 ccm Wasser auf 155° bildet sich eine viscöse, opalisierende Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer mit Jod sich stark blau färbenden Masse gelatiniert. Wenn die Erhitzungsdauer nicht mehr als 3 Stunden fortsetzt, gibt die leicht filtrierbare Lösung beim Erkalten künstliche Stärke in Körnern. Wenn das Erhitzen etwas mehr als 3 Stunden dauert, so fällt aus der Lösung Amylodextrin, beim Erkalten und nach noch längerem Erhitzen bildet sich Dextrin und Traubenzucker[6]). Löslich in Resorcinlösung[7]).

Die ultramikroskopische Untersuchung haben G. Gruzewska, A. Mayer und G. Schaeffer gemacht[8]). Zeigt keine Auflösung in Kolloidalteilchen und keine Brownsche Bewegung[9]). Diffundiert teilweise durch eine Dialysatormembran[10]).

Eine 0,642 proz. wässerige Lösung mit 3×10^{-5} Leitungsfähigkeit hat $[\alpha]_D = +182{,}4°$ [3]), $[\alpha]_D = +198{,}8°$ (bei c = 0,126 in wässeriger Lösung); in etwa 5 proz. Natronlauge = +148,8 bis 155,8° (bei c = 0,0998 bzw. 0,0826)[11]). Die Lösung hat keinen osmotischen Druck nach der kryoskopischen Untersuchung[9]).

In festem Zustand färbt sich durch Jod nicht. Wird durch kochende Säuren langsam in d-Glucose gespalten. Löst sich leicht in Alkalien und beim Ansäuern der Lösung färbt sie sich mit Jod blau[12]).

In 1 proz. Lösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte zum Teil über die Dextrine sukzessive zu Maltose und Oxalsäure abgebaut[13]).

---

[1]) J. Wolff, Annales de Chim. anal. appl. **11**, 166 [1906]. — Frühere Bestimmungsmethoden: E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1356 [1904]. — J. Wolff, Annales de Chim. anal. appl. **10**, 389 [1905].

[2]) J. Wolff u. A. Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 645 [1907].

[3]) Z. Gatin-Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 540 [1908].

[4]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1356 [1904].

[5]) L. Maquenne u. E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1303 [1905]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 723 [1905].

[6]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 441 [1905]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 471 [1905].

[7]) Lindet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 101 [1906].

[8]) Gatin-Gruzewska, A. Mayer u. G. Schaeffer, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **64**, 599 [1908].

[9]) E. Fouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 978 [1908].

[10]) N. Castoro, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 603 [1909].

[11]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 11.

[12]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 908 [1902]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 633 [1902].

[13]) Z. Gatin-Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 578 [1909].

Amylopektin.[1])

Vorkommen: Bildet die Kornumhüllung der Stärkekörner. Außerdem besitzt jede Schicht noch eine dünne Amylopektinhaut. Die Menge in den Körnern beträgt ungefähr 40—45% [2]).

Darstellung: Kartoffelstärke (10 g) wird in 500 ccm 1 proz. Sodalösung und 500 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, wobei die Kornumhüllung aufquillt; das Wasser dringt ein und löst die Amylose, die in die äußere Flüssigkeit diffundiert. Wenn die Umhüllungen auf Zusatz von Jod unter dem Mikroskop nur noch violettblau gefärbt erscheinen, neutralisiert man mit Essigsäure und setzt noch 1 Vol. Wasser dazu, wobei die wieder geschrumpften Amylopektinhäute nach 24 Stunden sich absetzen und gereinigt werden können. Ausbeute 40—45% [2]). Amylopektin kann auch durch Kochen mit hypertonischen Salzlösungen oder Kalkwasser und einfache Filtration durch Amylose getrennt werden, denn es bleibt bei dieser Behandlung ungelöst[3]). Oder man gibt konz. Kaliumcarbonatlösung in der Wärme zu einer Stärkelösung und versetzt mit wenig Alkohol, wobei sich Amylopektin ausscheidet[4]).

Physiologische Eigenschaften: Löst sich in Malzauszug leicht[5]), wird aber viel schwerer und nur durch aktivierte Diastase in Maltose umgewandelt[6]). Mit Pankreassaft wird langsam hydrolysiert, und die Reaktion ist anfangs verzögert. Sie kann aber beschleunigt werden durch teilweise Neutralisation mit Säuren unter Bildung von Dextrinen und Maltosen[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in kaltem Wasser, quillt auf in heißem und bildet einen Kleister, welcher keine Retrogradation zeigt. Die Gegenwart des Amylopektins verursacht die Kleisterbildung auch bei den natürlichen Stärkekörnern. Löst sich in überhitztem Wasser zu einer viscösen Lösung. Nach der Behandlung mit Alkali und Neutralisation bilden sich opalisierende Lösungen, welche in 0,178 proz. Lösung und bei einem elektrischen Leitungsvermögen von 0,00003, $[\alpha]_D = +221°$ zeigen[2]). Wird durch Jod violett gefärbt. Verzögert sowohl im natürlichen Stärkekorn, wie auch im Kleister die Rückbildung der Amylose[6]). Wird in 1 proz. Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte vollkommen und simultan über die Dextrine in Maltose und Oxalsäure abgebaut[8]).

Die Substanzen, welche sich bei der Verflüssigung des Amylopektins durch die Wirkung der Diastase bilden, sind nach Laer identisch mit den beständigen Dextrinen[9]).

Künstliche Stärke.

Bildung und Darstellung: Durch Erhitzen von Amylose oder natürlicher Stärke auf 155°[10]). Rodewald und Kattein[11]) erhielten künstliche Stärkekörner durch Lösen von Stärke in Jodjodkaliumlösung durch Erhitzen auf 130°, Abdialysieren des überschüssigen Jodkali, Vertreiben des Jod aus der Stärkeverbindung durch Erhitzen und nachheriges langsames Abkühlen. Man erhitzt 5 g Amylose in 60 ccm Wasser nicht mehr als 3 Stunden auf 155° und läßt erkalten. Dabei scheidet sich künstliche Stärke aus. Oder man erhitzt 5 proz. Stärkekleister 30—40 Minuten auf 155°. Die Ausbeute ist bei möglichst kurzem Erhitzen am größten[10]).

Physiologische Eigenschaften: In rohem Zustande wird sie durch Diastase nicht verzuckert. In gelöstem Zustande kann teilweise verzuckert werden, wobei Maltose und Dextrin

---

[1]) L. Maquenne u. E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 797, 1266 [1903]; **138**, 49, 213, 375 [1904]; **140**, 1303 [1905]; **142**, 95, 124, 1059 [1906]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 1218 [1903]; [3] **33**, 723 [1905]; Annales de Chim. et de Phys. [8] **9**, 179—220 [1906]. — L. Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, I—XV [1906]. — H. v. Laer, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **21**, 8 [1907].

[2]) Z. Gatin-Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 540 [1908].

[3]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 542 [1908].

[4]) Z. Gatin-Gruzewska, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **64**, 148 [1908].

[5]) L. Maquenne u. E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1303 [1905].

[6]) L. Maquenne u. E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1059 [1906].

[7]) Z. Gatin-Gruzewska u. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 359 [1909].

[8]) Z. Gatin-Gruzewska, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 578 [1909].

[9]) H. van Laer, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **21**, 8—20 [1907].

[10]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 440 [1905]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 471, 728 [1905].

[11]) H. Rodewald u. A. Kattein, Zeitschr. f. physikal. Chemie **33**, 579 [1900]; Sitzungsber. d. Königl. Preuß. Akad. d. Wissensch. Berlin **24**, 62 [1899].

entsteht. Die Mengenverhältnisse sind wie bei der Hydrolyse der natürlichen Stärke durch die Temperatur abhängig. Liefert unter den gleichen Bedingungen um $^{1}/_{5}$ mehr Maltose als gewöhnliche Stärke, und die entstehenden Dextrine sind in Alkohol fast völlig löslich[1]). Mit Gerstenextrakt wird viel leichter hydrolysiert als natürliche Stärke[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sphärische Körner, die oft die Größe der Reisstärke übertreffen und besitzen alle äußere Eigenschaften der natürlichen Stärkekörner. Wird durch Jod blau gefärbt. Gibt auf Zusatz von heißem Wasser keinen Kleister und löst sich ohne Rückstand im Alkali[3]). In Wasser wieder gelöst, hat die Fähigkeit sich zurückzubilden, zwar viel rascher als die natürliche Stärke. 1 proz. Schwefelsäure, auch 0,02 proz. Kalilauge begünstigen die Retrogradation[4]).

Florideenstärke.[5])

Ist als Reservekohlenhydrat aufzufassen und entspricht in physiologischer Hinsicht gänzlich der Stärke der Phanerogamen. Sehr verbreitet bei den Rhodophyceen[6]).

Erscheint in Körnern, welche in der äußeren Form und in dem Verhalten gegen polarisiertes Licht den gewöhnlichen Stärkekörnern oft ähnlich sind. Es wurden aber auch verschieden gestaltete Körner gefunden[7]). Die Körner entstehen nicht in den Chromatophoren, sondern im Cytoplasma[8]). Florideenstärke ist mit heißem Wasser oder mit Kalilauge der Verkleisterung fähig. Färbt sich mit Jod gelbbraun bis braunrot[9]). Manchmal finden sich dazwischen auch sich mit Jod blau färbende Körner[10]). Mit Chlorzinkjod behandelt quellen die Körner stark auf und färben sich rotviolett[11]). Nach Bruns[11]) steht Florideenstärke dem Amylodextrin nahe. Nach O. Bütschli[12]) gibt sie ähnliche Reaktionen wie die Klebreisstärke, weicht aber darin von dieser ab, daß sie sich gelöst mit Jod und Schwefelsäure oder mit Jod und Chlorcalcium dunkel und rein blau färbt. Danach wäre sie eine Mittelstufe zwischen Amyloerythrin und Amyloporphyrin. Näheres über das chemische Verhalten ist noch unbekannt.

Paramylon.[13])

$(C_6H_{10}O_5)_n$.

Vorkommen: In Euglena viridis, in Leptophrys vorax[14]) (eine Monadine), in Astasia ocellata[15]).

Bildung: Vielleicht entstehen die Paramylonkörner bei Euglena viridis nicht im Chromatophor, sondern im Cytoplasma, obwohl die Körner oft den Chromatophoren anliegen[10]).

Darstellung: Der grüne Schaum, welcher neben Euglenen eine schleimartige Substanz, Pflanzenreste, sehr feinen Sand und wenig Bacillarien enthält, wird mit Wasser angerührt, durch ein feines Drahtsieb geschlagen, dann weiter mit Wasser geschlemmt, bis unter dem

---

[1]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1259 [1905].
[2]) J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1368 [1907].
[3]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 440 [1905]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 471, 788 [1905].
[4]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 943 [1905].
[5]) Nägeli, Stärkekörner. 1858. S. 533. — Van Tieghem, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **61**, 804 [1865]. — Mer, Bulletin de la Soc. botan. **22**, 146 [1875]. — Schmitz, Chromatophoren der Algen. 1882. S. 151. — Schimper, Jahrb. f. wissensch. Botanik **16**, 199 [1885]. — Zimmermann, Schenks Handbuch **3**, 2, 590 [1887]; Botanische Mikrotechnik. 1892. S. 224.
[6]) Kolkowitz, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **17**, Generalversammlungs-Heft, 247 [1899]; Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, Abt. Helgoland. 1900; Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **17**, 263 [1900].
[7]) Hansen, Stoffbildung bei Meeresalgen. Mitteil. d. zool. Stat. Neapel **11**, Heft 2 [1892].
[8]) Schmitz, Chromatophoren der Algen. 1882. S. 151. — Schimper, Jahrb. f. wissensch. Botanik **16**, 199 [1885].
[9]) Van Tieghem, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **61**, 804 [1865].
[10]) Belzung, Annales des Sc. natur. [7] **5**, 224 [1887]. — Nägeli, Stärkekörner. 1858. S. 533.
[11]) E. Bruns, Flora, Ergänzungsband **79**, 173 [1894]; Justs Jahresber. **1894**, 435.
[12]) O. Bütschli, Verhandl. d. naturhistor.-med. Ver. Heidelberg, N. F. **7**, 519 [1904].
[13]) J. Gottlieb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 50 [1850].
[14]) Zopf, Schenks Handbuch der Botanik. 3. Aufl. **2**, 17 [1887].
[15]) Chawkin, Justs botan. Jahresber. **1888**, I, 169.

Mikroskop nur Euglenen erscheinen. Man extrahiert jetzt die Masse mit Äther und Alkohol, wobei Violettfärbung auftritt, welche mit Alkohol und Salzsäure entfernt werden kann. Beim Filtrieren der Masse durch ein Tuch aus Baumwolle gehen die Körner mit wenig Membranteilen in die Waschwässer, worin sie sich langsam zu Boden setzen. Zur gänzlichen Befreiung von Membranteilen wird das Präparat mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei Paramylon in Lösung geht, und mit Säuren in Form eines durchscheinenden opalisierenden, gelatinös aufgequollenen Körpers ausgeschieden. Nach Wiederholung der letzteren Operation kann es rein erhalten werden.

Physiologische Eigenschaften: Diastase ist ohne Wirkung. Vielleicht werden die Körner bei lange dauernder Verdunkelung der Euglenen verbraucht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Weizenstärke ähnliche, aber kleinere Körner, die bei 100° völlig getrocknet werden können. Nach Klebs und Schmitz[1]) geschichtete, scheibenförmige Körner verschiedener Größe, welche manchmal ringförmig gestaltet sind und oft für die Gattung charakteristisch sind. Die durch Ausfällung der alkalischen Lösung erhaltene Substanz verliert ihr Wasser nur nach längerem Erhitzen auf 110°.

Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Ammoniak, selbst beim Kochen, löslich in Alkalien (in 6proz. Kalilauge). Mit starker Salzsäure wird sie zu d-Glucose (?) hydrolysiert. Mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure. Mit Brom entsteht d-Gluconsäure[2]). Beim Erhitzen auf 200° gibt vielleicht dextrinartige Körper. Durch Jod wird nicht gefärbt.

Dextrine.

Als Dextrine werden bezeichnet in erster Linie alle durch Hydrolyse der Stärke erhaltenen Produkte, mit Ausnahme der Zucker[3]). Wegen der Ähnlichkeit in den Eigenschaften wurde der Name Dextrin auch auf die übrigen Abbauprodukte der höheren Kohlenhydrate (Cellulose, Glykogen) übertragen. Dextrine entstehen auch durch Reversionsprozesse aus einfachen Kohlenhydraten. Einige weniger bekannte Naturprodukte: Honigdextrin, Dextrine der Urine usw. werden einstweilen auch zwischen den Dextrinen beschrieben.

Dextrine aus Stärke.

Amylodextrin.

Die aufgestellten Formeln[4]) sind unsicher. Vielleicht unterscheidet es sich von Stärke nur durch den Wassergehalt[5]). Wird sehr oft mit löslicher Stärke verwechselt. Schulzes Amidulin war wahrscheinlich größtenteils Amylodextrin[6]).

Vorkommen: Amylodextrin ist wahrscheinlich in vielen Stärkekörnern enthalten, nach A. Meyer soll es sogar in kleinen Mengen in jedem Stärkekorn vorhanden sein. Fälle, wo verhältnismäßig viel oder sogar beinahe reines Amylodextrin vorkommt, nach der Jodreaktion folgernd, sind folgende: Im Aryllus von Chelidonium majus[7]), im Reisendosperm[8]). In Gentianablättern, im Sorghumendosperm[9]), in Orchideen-Embryonen[10]), in Malaxis, Good-

---

[1]) Klebs, Untersuchungen aus dem botan. Inst. zu Tübingen **1**, 270 [1883]; Botan. Ztg. **42**, 567 [1884]. — Schmitz, Jahrb. f. wissensch. Botanik **15**, 1 [1884]; Botan. Ztg. **42**, 809 [1884].

[2]) J. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 14 [1874].

[3]) V. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **309**, 282 [1899].

[4]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 31. — Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. **55**, 449 [1889]. — Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893].

[5]) L. Wacker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 266 [1908].

[6]) F. Schulze, Journ. f. prakt. Chemie **44**, 178 [1848]. — A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 27.

[7]) C. Nägeli, Die Stärkekörner. 1858. S. 192. — W. H. Bloemendal, Pharmac. Weekblad **43**, 1249 [1906].

[8]) A. Gris, Bulletin de la Soc. botan. **7**, 876 [1860].

[9]) A. Meyer, Archiv d. Pharmazie **21**, Heft 7—8 [1883]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **4**, 337 [1886]; **5**, 171 [1887].

[10]) M. Treub, Embryogénie de quelques Orchidées. 1879. S. 22.

yera, Monotropa, Swertia[1]), in Klebreis, in der Klebhirse[2]), im Aryllus von Myristica[3]). In den Embryonen von Canna[4]). In den Stärkekörnern der Knollen von Jsopyrum biternatum[5]). Im Stärkemehl von Gentiana lutea, Iris germanica, Phalaenopsis, Serapias lingua, Starchopea oculata[6]). In den Siebröhren kommt auch oft eine Stärke vor, die sich mit Jod weinrot färbt. Diese in der Natur vorkommenden Körner werden Amylodextrinkörner genannt. Bei den Chlorophyceen wurden Amylodextrinkörner in Phyllosiphon (einer parasitischen Art) gefunden[7]).

Bildung: Durch längere Einwirkung kalter verdünnter Säuren[8]), oder durch Diastase[9]) auf Stärke, wobei zuerst als Zwischenprodukt lösliche Stärke entsteht[10]). Beim Erhitzen von Stärke mit 90 proz. Essigsäure auf 100° [11]), oder beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser[12]). Durch Erhitzen von Amylose mit Wasser, etwas mehr als 3 Stunden auf 155° [13]).

Darstellung: 1. Durch Säuren[14]): 1 kg Kartoffelstärke wird mit 1 l Wasser und 125 g konz. Schwefelsäure angerührt und unter Umrühren in 4 l Wasser von 80° eingetragen. Man erwärmt weiter unter fortwährendem Rühren auf 80° 1 Stunde, dann wird mit Calciumcarbonat neutralisiert, das Filtrat zum Sirup eingedampft und 48 Stunden stehen gelassen, wobei sich rohes Amylodextrin ausscheidet. 125 g des Rohproduktes werden dann in 200 g Wasser gelöst, auf 80° erhitzt und mit 100 g auf 80° erhitzter 7,5 proz. Schwefelsäure versetzt und so lange erwärmt, bis die Lösung mit wenig Jod rein rote Färbung gibt, und dann wie zuvor auf reineren Amylodextrin aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt wird auf dem Wasserbade in der 10fachen Menge Wasser gelöst und mit 15 T. 96 proz. Alkohol am Rückfluß gekocht, heiß filtriert, zur Krystallisation hingestellt und die erhaltenen Krystalle mehrmals in gleicher Weise umgelöst, bis in den Mutterlaugen kein Dextrin nachzuweisen ist, und die Lösung der erhaltenen Krystalle mit Jod nicht mehr violett, sondern rein rotbraun gefärbt wird. Aus 10 kg erhalten 10 g. Besser sind die Ausbeuten nach der Methode von W. Nägeli[8]), doch dauert diese zu lange, weil die Hydrolyse in der Kälte sehr langsam erfolgt.

2. Durch Diastase[9]): Man hydrolysiert Stärke mit Diastase und unterbricht die Einwirkung noch bei rein blauer Jodreaktion. Jetzt wird die etwa 20 proz. Lösung noch warm mit heißem Alkohol gesättigt, so daß eine etwa 10 proz. Lösung in 40 proz. Alkohol entsteht, und filtriert (durch Glaswolle). Beim Stehen scheidet sich unreines Amylodextrin ab, welches noch 8—10 mal in 10 proz. Lösung mit heißem, 40 bis 30 proz. Alkohol behandelt wird. Das so erhaltene Präparat ist aber nach A. Meyer noch immer sehr unrein[14]). Man kann Amylodextrin auch durch fraktionierte Fällung mit Barytwasser und Alkohol isolieren[15]).

Physiologische Eigenschaften: Nach Brown und Morris[16]) sollte durch Diastase, aus den Werten der spezifischen Drehung und des Reduktionsvermögens berechnet, Amylodextrin vollkommen in Maltose verwandelt werden, während nach A. Meyer[14]) bei 55° nach 1 Stunde ein Gemisch von Maltose oder Isomaltose mit Dextrin entsteht. Zunächst sollte in 3 Mol. Erythrodextrin zerfallen[17]). Aus Amylodextrin kann vielleicht auch direkt Achroodextrin entstehen[18]). Gärt nicht mit Hefe[16]). Wird im Hundemagen unter physiologischen Ver-

---

[1]) E. Russow, Sitzungsber. d. Dorpater Naturforscher-Gesellschaft **7**, Heft 1 [1884].

[2]) U. Kreusler u. F. W. Dafert, Landw. Jahrbücher **13**, 767 [1884]. — Dafert, Landw. Jahrbücher **15**, 259 [1886]; Sitzungsber. d. Niederrhein. Gesellschaft Bonn **1885**, 337; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **5**, 108 [1887]. — A. Beutell u. Dafert, Chem.-Ztg. **11**, 136 [1887].

[3]) A. Tschirch, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **6**, 138 [1888].

[4]) C. Overhage, Justs botan. Jahresber. **1888**, I, 745.

[5]) D. T. M. Dougal, Minnesota Bot. Stud. March 31 [1896].

[6]) W. H. Bloemendal, Pharmac. Weekblad **43**, 1249 [1906].

[7]) Schmitz, Botan. Ztg. **40**, 541 [1882].

[8]) W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntnis der Stärkegruppe. Leipzig 1874.

[9]) C. J. Lintner u. G. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893].

[10]) Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. **55**, 449 [1889].

[11]) Musculus, Zeitschr. f. Chemie N. F. **5**, 446 [1869].

[12]) Musculus, Zeitschr. f. Chemie N. F. **6**, 346 [1870]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **70**, 857 [1870]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **22**, 26 [1874].

[13]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 441 [1905].

[14]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 31.

[15]) J. Moreau, Annales de la Soc. Roy. des Sc. méd. et natur. de Bruxelles **12**, Heft 13 [1904]; Wochenschr. f. Brauerei **22**, 37, 49, 72 [1905].

[16]) Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. **55**, 449 [1889].

[17]) Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1527 [1895].

[18]) J. Moreau, Wochenschr. f. Brauerei **22**, 37, 49, 72 [1905].

hältnissen weder in wässeriger noch alkoholischer, weder schwacher noch konzentrierter Lösung resorbiert. Es wird im Magen überhaupt nicht angegriffen. Im Duodenum erleidet Amylodextrin eine Spaltung von 68,5%, wobei 7,1% resorbiert wird. Im Jejunum resp. oberen Ileum ist eine Resorption von 74,3% nachzuweisen. Im unteren Ileum ist 98,1% des eingeführten Amylodextrins verdaut und 95,4% resorbiert. Durch die ausschließliche Wirkung des Darmsaftes des Hundes kann es bis zu d-Glucose gespalten werden (45%)[1].

Nach Eingabe von Amylodextrin (?) in nahezu konstanter Menge (4,8 g) einem Resorptionshund, welcher zwei Fisteln besaß, wurden nach einer bestimmten Zeit die Menge des unverdauten und des resorbierten Amylodextrins ermittelt. In folgender Tabelle bedeutet L die nicht verdaute, M die nicht resorbierte Menge in Prozenten, t die Zeit in Minuten[2]:

t:	8	15	30	50	75	90	120	140	155	240
L:	88,5	62,2	55,1	54,5	39,5	34,1	21,1	24,8	10,0	5,1
M:	93,4	79,1	71,5	64,2	53,7	46,4	39,2	31,3	25,1	12,4

Physikalische und chemische Eigenschaften:[3] Krusten von kleinen Kryställchen oder Sphärite, welche im Polarisationsapparate zwischen gekreuzten Nicols das orthogonale Kreuz zeigen. 100 ccm Wasser lösen bei 8° 0,13 g, bei 30° 1,58 g, bei 60° 3,98 g, bei 70° 4,66 g, bei 80° 9,33 g Amylodextrin. Bei 90° entsteht eine dicke, nicht mehr filtrierbare Lösung, wobei die Löslichkeit sehr stark steigt. Auch die konz. Lösungen scheiden nur sehr langsam den Überschuß an Amylodextrin aus, rascher beim Gefrieren der Lösungen[4]. Reichlich löslich in heißem, 50 proz. Alkohol. In Salzlösungen löst es sich leichter als in Wasser, ebenso in Säuren. $[\alpha]_D^{13} = +193,4°$ (in wässeriger Lösung, $c = 5,17$); $[\alpha]_D = +187,04$[5], in Calciumnitratlösung $[\alpha]_D = +195°$. Reduktionsvermögen $R = 6,6\%$ der $R_{Glucose}$. Diffundiert sehr langsam durch Pergamentpapier[5]. Jod färbt die Lösung rotbraun, aus der Lösung fällen Salze einen blauen Niederschlag[3]. Eine Lösung von Amylodextrin in Wasser 1 : 250 enthält schon mindestens doppelt so viel Jod als Jodwasser. Diese Lösung ist viel intensiver gefärbt, als eine Lösung von der gleichen Quantität Jod in Chloroform. Durch Chloroform läßt sich das Jod aus der Jodamylodextrinlösung in der Kälte völlig entziehen. Bleiessig gibt in 6 proz., Tannin in 5 proz. Lösung keine Fällung; Barytwasser erzeugt in einer 5 proz. Lösung einen starken Niederschlag[6].

Das durch Diastase gewonnene Präparat[7] ist ein lockeres weißes Pulver, welches aus 20—30 proz. wässerigen Lösungen in Sphärokrystallen erhalten werden kann. Wenig löslich in kaltem Wasser, in heißem in jedem Verhältnis. Konz. Lösungen trocknen zu einer milchig getrübten, glasigen Masse, welche nachher auch in heißem Wasser nicht mehr völlig klar gelöst wird. $[\alpha]_D = 196°$, Reduktionsvermögen = 0. Mit Jodjodkalium tiefblaue Reaktion.

Derivate: Amylodextrinnatrium.[8] Aus mit Wasser zerriebenem Amylodextrin mit alkoholischer Natronlauge. Amorphe Substanz, die 6,84—7,89% Natrium enthält.

α-Amylodextrin.[9]

Bildung: Bei der Einwirkung von Diastase aus ungekeimter Gerste auf lösliche Stärke bei 50°, und ist dabei neben Maltose das einzig auftretende Dextrin. Durch Gerstediastase bei 50°.

Darstellung: Das Reaktionsprodukt wird nach dem Filtrieren eingedampft und der Sirup mit 95 proz., siedendem Alkohol behandelt, wobei der Zucker in Lösung geht. Der Rückstand wird durch Auflösen in kaltem Wasser und Fällen in der Kälte mit 90 proz. Alkohol gereinigt.

Physiologische Eigenschaften: Gerstendiastase wirkt bei 45—50° langsam ein unter Bildung von Maltose und wenig d-Glucose. Malzdiastase bei 55° wirkt energischer ein, und dabei entsteht ein Gemisch von Maltose, Achroodextrinen und beträchtliche Mengen d-Glucose.

[1] E. S. London u. W. W. Polowzowa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 513 [1908].
[2] J. Arrhenius, Zeitschr. f. physiol. Chemie **63**, 370 [1909].
[3] A. Mayer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 31.
[4] Musculus u. Gruber, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 188 [1878/79].
[5] Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. **55**, 449 [1889].
[6] A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 29.
[7] Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893].
[8] Pfeiffer u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 298 [1881].
[9] J. L. Baker, Journ. Chem. Soc. **81**, 1177 [1902].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schneeweißes Pulver, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. $[\alpha]_{D_{3,93}} = 190-195°$, Reduktionsvermögen $R_{3,93} = 0,56-2\% \; R_{Maltose}$. Die wässerige Lösung gibt mit Jod eine reine Blaufärbung.

α-Dextrin.[1])

Bildung: Bei der Hydrolyse der Stärke mit Säuren, wobei sie gleich im Anfang der Hydrolyse auftritt.

Darstellung:[2]) Man erhitzt je 25 g Stärke mit 20proz. Essigsäure 7 Stunden unter Druck im Kochsalzbade, verdünnt auf 250 ccm und versetzt das Filtrat mit abs. Alkohol, wobei ein schleimiger Niederschlag entsteht. Dieser wird wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Aus 25 g erhält man ungefähr 15—20 g reines Dextrin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, amorphes Pulver. $[\alpha]_j = +207,15°$ in 10proz. wässeriger Lösung, $[\alpha]_j = -207,24°$. $[\alpha]_D = +186°$ [1]). Färbt sich mit Jod rot, reduziert nicht Fehlingsche Lösung.

Erythrodextrine.

Mit diesen Namen wurden bezeichnet Dextrine, die sich mit Jod nicht mehr blau, sondern rot oder rotbraun färben[3]). In den meisten Fällen wurden unter diesen Namen undefinierbare Gemische von Amylodextrin, verschiedene Dextrine und ihre Spaltungsprodukte angeführt, wodurch die zahlreichen abweichenden Angaben in der Literatur ihre Erklärung finden[4]). Aus Achroodextrinen kann man schon durch Zusatz von 0,5% Amylodextrin eine intensive Rotfärbung mit Jod erzielen, was auch gegen die Existenz der Erythrodextrine spricht[5]). Da spätere Arbeiten wieder darauf zu deuten scheinen, daß gewisse Erythrodextrine doch mehr oder weniger einheitliche Produkte sind, kann man den Namen Erythrodextrin einstweilen noch nicht verwerfen.

Erythrodextrin I.[6])

Nach A. Meyer soll das Produkt unreines Amylodextrin sein[7]).

$$(C_{12}H_{20}O_{10})_{18},\; H_2O \text{ oder } (C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Bildung: Bei der Hydrolyse der Stärke mit Diastase[6]) oder mit Oxalsäure[8]). Aus Amylodextrin[9]), wobei jedes Amylodextrinmolekül in 3 Mol. Erythrodextrin gespalten werden soll[6]).

Darstellung: A. Mittels Diastase[8]): Man hydrolysiert Stärke mit Malzdiastase, bis die rotbraune Jodreaktion erscheint. Die aufgekochte Lösung wird mit heißem Alkohol noch warm gesättigt, heiß filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Zur Entfernung des Zuckers wird der Rückstand zuerst in 30proz., später in 20proz. Lösung mit 70proz. heißen Alkohol behandelt. Wenn die Drehung des Rückstandes auf 189° gestiegen ist, entfernt man durch wiederholte Fraktionierung mit 70—60proz. Alkohol in 10proz. Lösung, zuletzt mit 60—50proz. Alkohol in 5—2proz. Lösung das Achroodextrin. — B. Mittels Oxalsäure: 100 g Stärke werden mit 400 ccm Wasser von 65° und 8 ccm einer 5proz. Oxsalsäurelösung verkleistert und im Autoklaven auf 1,5 Atmosphäre 1 Stunde erhitzt. 1200 g der mit Calciumcarbonat neutralisierten, filtrierten und $[\alpha]_D = +180°$ zeigenden Flüssigkeit werden mit 490 g Wasser und 1400 ccm 88proz. Alkohol versetzt, von einer geringen Ausscheidung abfiltriert und 2 Tage stehen gelassen: I. Fraktion. Die etwas erwärmte Mutterlauge wird mit

---

1) L. Bondonneau, Bulletin de la Soc. chim. [2] **25**, 2 [1876].
2) L. Schulze, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 327 [1883].
3) Brücke, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **65**, III. Abt., Aprilheft [1872]. — F. Musculus u. D. Gruber, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 189 [1878/79]. — Brown u. Heron, Journ. Chem. Soc. **35**, 596 [1879].
4) W. Nägeli, Beiträge zur Kenntnis der Stärkegruppe. Leipzig 1874. S. 75.
5) F. Musculus u. A. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 451 [1880].
6) C. J. Lintner u. G. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893].
7) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 30.
8) C. J. Lintner u. G. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1527 [1895].
9) J. Moreau, Wochenschr. f. Brauerei **22**, 37, 49, 72 [1905].

600 ccm 85 proz. Alkohol gesättigt und stehen gelassen, wobei Fraktion II erhalten wird. Die beiden Fraktionen werden wiederholt mit 70 proz. heißen Alkohol in 10—5 proz. Lösung behandelt, bis die Reduktion der Produkte konstant wird. Es kann aus den Lösungen auch durch fraktionierte Fällung mit Salzen[1]) und mit Barytwasser in alkoholischer Lösung[2]) dargestellt werden.

Physiologische Eigenschaften: Zerfällt bei der Hydrolyse mit Diastase in 3 Mol. Achroodextrin[3]), doch ist vielleicht diese Beobachtung nicht zutreffend[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Oft erhält man es in Sphärokrystallen aus heißem Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in 60 proz. Alkohol. $[\alpha]_D = +196°$, Reduktionsvermögen $R = 1\%$ der $R_{Maltose}$[3]); $R = 3\%$ [5]). Jodreaktion rein rotbraun.

Erythrodextrin IIα.[5])

$(C_{12}H_{20}O_{10})_9 \cdot H_2O$.

Bildung: Bei der Einwirkung von Oxalsäure[5]) oder Diastase auf Stärke[6]).

Darstellung:[5]) Nach Abscheidung der zweiten Fraktion, welche zur Isolierung des Erythrodextrins I dient, wird die Mutterlauge eingedampft und wiederholt in 20 proz. Lösung mit 80—75 proz. heißen Alkohol behandelt, worauf der Rückstand bald aus mäßig konzentrierter heißer Lösung teilweise zu Sphärokrystallen erstarrt, wodurch zwei Fraktionen erhalten werden, welche jede für sich mit 80—75 proz. Alkohol in 5—1 proz. Lösung gereinigt werden. Das krystallisierte Produkt ist Erythrodextrin IIα, das nichtkrystallisierte: Erythrodextrin IIβ. Wird erhalten auch durch fraktionierte Fällung mit Salzen[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet leicht Sphärokrystalle aus heißem Wasser. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. $[\alpha]_D = +194°$, $R =$ ca. 8% $R_{Maltose}$. Jodreaktion in verdünnter Lösung rotbraun, mit konz. Jodlösung, besonders bei Gegenwart von Schwefelsäure, rein blau.

Erythrodextrin IIβ.[5])

$(C_{12}H_{20}O_{10})_9 \cdot H_2O$.

Isomer mit Erythrodextrin IIα.

Nach dem Verhalten gegen Chromsäure ist es kein einheitlicher Körper[7]).

Bildung: Bei der Einwirkung von Oxalsäure[5]), 5 proz. Salzsäure[7]) und vielleicht auch Diastase[8]) auf Stärke.

Darstellung: Siehe bei Erythrodextrin IIβ. Erhalten auch durch fraktionierte Fällung mit Salzen[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[9]) Sphärokrystalle sind nicht beobachtet worden. Unlöslich in 75 proz. Alkohol. $[\alpha]_D = +194°$, $R = 8$—$8{,}5\%$, $R_{Maltose}$. Jodreaktion rein rotbraun, auch mit konz. Jodlösung und in Gegenwart von Schwefelsäure.

Weniger charakterisierte Erythrodextrine.

Bei der Verseifung eines amorphen Dextrintriacetates aus löslicher Stärke mit alkoholischem Kali wurde ein Erythrodextrin[10]) erhalten, $[\alpha]_D = +187°$ in wässeriger Lösung ($c = 2{,}1486$), $[\alpha]_D = +180°$ ($c = 1{,}9693$). Die Drehung nimmt in Gegenwart von Alkali ab. Reduziert

[1]) R. A. Young, Journ. of Physiol. **22**, 401 [1898]; Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **21**, 553 [1898].
[2]) J. Moreau, Wochenschr. f. Brauerei **22**, 37, 49, 72 [1905].
[3]) Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893].
[4]) L. Wacker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2675 [1909].
[5]) Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1527 [1895].
[6]) Henderson, Inaug.-Diss. München 1897.
[7]) C. O. Harz, Beihefte z. botan. Centralbl. **19**, 45 [1905].
[8]) H. Mittelmeier, Mitteil. d. österr. Versuchsstation f. Brauerei u. Mälzerei in Wien **1895**, 7. Heft.
[9]) Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1527 [1895].
[10]) Fr. Pregl, Monatshefte f. Chemie **22**, 1049 [1901].

Fehlingsche Lösung achtmal schwächer als d-Glucose. Ein ähnliches Produkt wurde bei der Verseifung eines Acetochlorkörpers gefunden[1]), welcher durch 14tägige Einwirkung von salzsäurehaltigem Essigsäureanhydrid auf Stärke bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen war. Zusammensetzung: $C_{36}H_{62}O_{31}$ (?), $[\alpha]_D = +168°$, 1 g reduziert 26,1 ccm Fehlingsche Lösung. Beim Erhitzen von Stärke mit heißem Glycerin[2]) auf 200°. Leicht zerreibliches Pulver. $[\alpha]_D = +181,0°$. Wird auf Zusatz von Barytwasser nicht gefällt. Nach mehreren Forschern soll aber dieses Produkt kein echtes Dextrin sein[3]).

Porphyrodextrin[4]) ist ein Produkt, welches bei der Einwirkung von Blutserum auf Stärke entsteht. Färbt sich mit Jod braun.

Physiologische Eigenschaften: Ein nicht näher charakterisiertes Erythrodextrin wird nach subcutaner Injektion in Achroodextrin abgebaut, welches unter gleichzeitiger starker Diurese im Harn erscheint in Mengen von 34—50%[5]). Erythrodextrin wird im Hundemagen unter physiologischen Verhältnissen weder in wässeriger, noch alkoholischer, weder schwacher, noch konz. Lösung resorbiert. Es findet sich eine geringe Spaltung (bis 2,1%) statt, welche durch ausschließliche Wirkung der Salzsäure zustande kommt, ohne irgend welche invertierende Fermente. Im Duodenum erleidet Erythrodextrin eine Spaltung von 55,7%, wobei 6,6% resorbiert wird. Im Jejunum resp. Ileum kann eine Resorption von 50,3% festgestellt werden. Im unteren Ileum ist 82,7% des Erythrodextrins verdaut, und 76,8% resorbiert. — Durch ausschließliche Wirkung des Darmsaftes in vivo wird zu 66,6% gespalten[6]).

Derivate: Joderythrodextrine. Durch Behandeln der Dextrine mit Jodlösung. Durch Jod rot gefärbte Erythrodextrine werden auf Zusatz von einer konz. Kaliumjodidlösung orangebraun[7]). Joderythrodextrine werden durch Schütteln mit Chloroform nicht zerlegt[8]). Sie werden durch Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumsulfat usw. leichter ausgesalzen als die Erythrodextrine selber[9]).

Acetylverbindung.[10]) Beim Kochen von Erythrodextrin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Pulver ohne Krystallform. Schmelzp. 180°. Unlöslich in kaltem und in heißem Wasser, in verdünnter Essigsäure, Alkohol und Äther. Löslich in einem heißen Gemisch von Alkohol und Essigäther.

Achroodextrin I[11]) (Grenzdextrin I).[12])

$(C_{12}H_{20}O_{10})_6 + H_2O$ [11]).

Vorkommen: Vielleicht ein im Honig gefundenes Dextrin[13]) ist Achroodextrin I.

Bildung: Durch Einwirkung von frischem Malzauszug auf lösliche Stärke bei Zimmertemperatur[14]), und auf Stärke bei 70° [11]), oder bei gewöhnlicher Temperatur[12]). Aus Erythrodextrin bei weiterer Einwirkung von Diastase[15]). Die gleiche Molekulargröße von Erythrodextrin und Achroodextrin spricht aber dagegen[16]). Vielleicht aus Amylodextrin oder aus

[1]) Zd. H. Skraup u. F. Menter, Monatshefte f. Chemie **26**, 1428 [1905].
[2]) K. Zulkowski u. B. Franz, Berichte d. österr. Gesellschaft z. Förderung der chem. Industrie **16**, 120 [1894].
[3]) H. Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1501 [1895].
[4]) F. Röhmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3655 [1892].
[5]) P. Mayer, Fortschritte d. Medizin **21**, 417 [1903]; Biochem. Centralbl. **1903**, 478, 1021.
[6]) E. S. London u. W. W. Polowzowa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 513 [1908].
[7]) F. E. Hale, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 438 [1902].
[8]) Dastre, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [7] **5**; **35**, 636 [1883].
[9]) R. A. Young, Journ. of Physiol. **22**, 401 [1898]; Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **21**, 553 [1898].
[10]) A. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 267 [1880].
[11]) Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893]. — C. Lintner jun., Pharmaz. Centralhalle **35**, 509 [1894].
[12]) V. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **309**, 301 [1899].
[13]) O. Künnmann u. A. Hilger, Forschungsber. über Lebensmittel u. ihre Beziehungen zur Hygiene usw. **3**, 211 [1896]; Chem. Centralbl. **1896**, II, 477.
[14]) V. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 234 [1902].
[15]) C. J. Lintner, Verhandl. d. Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte **1893**, II, 118.
[16]) L. Wacker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2675 [1909].

Erythrodextrin[1]). Bei der Hydrolyse mit Oxalsäure aus Stärke[2]). Soll nach Zulkowski und Franz auch beim Erhitzen von Stärke mit Glycerin entstehen[3]).

Darstellung: 1. Mittels Diastase[4]): 100 T. Stärke werden mit 500 T. Wasser mit 5—6 T. Luftmalz so lange behandelt, bis die Jodreaktion verschwindet, dann filtriert und zum Sirup eingeengt. Zunächst wird dieser mit 60—70 proz. Alkohol in 20—30 proz. Lösung zur Entfernung der Erythrodextrine behandelt und die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird so lange mit 90—85 proz. Alkohol in 20 proz. Lösung behandelt, bis das Reduktionsvermögen des in Lösung gebliebenen Anteils auf etwa $R = 20\%$ $R_{Maltose}$ gefallen ist. Nun fraktioniert man weiter mit 80 proz. Alkohol in 10 proz. Lösung, bis die Auszüge, welche mit fortschreitender Reinigung immer kleiner werden, die gleichen analytischen Daten geben, wie die Hauptfraktion.

2. Mittels Oxalsäure[5]). 1 kg Stärke wird mit 4 l Wasser und 40 g Oxalsäure in einem siedenden Kochsalzbade $1^1/_2$ Stunden erhitzt, das Filtrat läßt man gefrieren, um Amylodextrin abzuscheiden; nach dem Auftauen wird wieder filtriert und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird in 400 ccm Wasser gelöst und mit 2 g Oxalsäure bis zum Verschwinden der Jodreaktion (etwa 15 Minuten) im Wasserbade erhitzt. Nach Zusatz von etwas Alkohol, um Reste Amylodextrins zu entfernen, wird die Lösung mit der 10fachen Menge 90 proz. Alkohols versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst, mit Calciumcarbonat neutralisiert und das Filtrat mit heißem Alkohol gefällt. Man wiederholt die Fällung 12—14 mal, bis der Niederschlag konstante Drehung und Reduktion zeigt.

Physiologische Eigenschaften: Gibt mit frischem Malzauszug nach dreiwöchentlichem Stehen in der Kälte ein Gemisch von d-Glucose, Maltose und Dextrinose (Isomaltose?)[6]). Nach Lintner[7]) geht es in Isomaltose über.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus den heißen alkoholischen Lösungen oft in Sphärokrystallen abscheidbar. Sehr zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und scheidet sich beim Gefrieren der Lösung nicht aus; kaum löslich in 70 proz. Alkohol. Schmeckt schwach süß. $[\alpha]_D = +192°$ (in 10 proz. wässeriger Lösung). $R = 10\%$ der $R_{Maltose}$[8]). $[\alpha]_D = -190°$, $R = 10{,}8\%$ der $R_{Glucose}$[5]). Ein Präparat mit Glycerin auf 210° erhitzt, hatte $[\alpha]_D = +173{,}5°$ und R viel geringer als das Lintnersche Produkt[3]). Gibt mit Jod keine Reaktion. Bleiessig erzeugt in 10 proz. wässeriger Lösung keinen Niederschlag, Bariumhydroxyd bei reichlichem Zusatz ja. In 5 proz. Lösung wird durch Gerbsäure nicht gefällt. Barfoeds Lösung (10 g Kupferacetat, 150 g Wasser und 1,59 g Eisessig) wird bei kurzem Kochen nicht reduziert[5]).

Derivate: Acetylverbindung[9]) $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Pulver, ohne deutliche Krystallform. Schmelzp. 180°. Unlöslich in kaltem und in heißem Wasser, in verdünnter Essigsäure, Alkohol und Äther; löslich in heißem Alkohol und Essigäther.

Die verschiedenen Präparate von O'Sullivan[10]), welche unter dem Namen β-Dextrin beschrieben worden sind, gehören auch zur Achroodextrinreihe, sind aber nicht genügend charakterisiert, um näher beschrieben werden zu können. Pfeiffer und Tollens[11]) haben die Natriumverbindung eines β-Dextrins, welche nach der Vorschrift von O'Sullivan bereitet war, dargestellt und der Verbindung die Formel $C_{12}H_{19}O_{10}Na$ gegeben.

---

[1]) J. Moreau, Annales de la Soc. Roy. des Sc. méd. et natur. de Bruxelles **12**, Heft 3; Wochenschrift f. Brauerei **22**, 37, 49, 72 [1905].

[2]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 42. — Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1528 [1895].

[3]) H. Zulkowski u. Boh. Franz, Berichte d. österr. Gesellschaft z. Förderung d. chem. Industrie **16**, 120 [1894]; Chem. Centralbl. **1894**, II, 918.

[4]) Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893]. — C. Lintner jun., Pharmaz. Centralhalle **35**, 509 [1894].

[5]) A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895. S. 42.

[6]) V. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 234 [1902].

[7]) Lintner, Verhandl. d. Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte **1893**, II.

[8]) Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893].

[9]) A. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 267 [1880].

[10]) O'Sullivan, Bulletin de la Soc. chim. **32**, 493 [1879].

[11]) Pfeiffer u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 302 [1881].

Musculus u. Gruber[1]) unterscheiden drei Achroodextrine: α, β und γ. Achroodextrin α besitzt $[\alpha]_D = -210°$ und R = 12% $R_{Glucose}$ und wird durch Diastase weniger leicht in Zucker übergeführt als Stärke oder Erythrodextrin. Achroodextrin β hat $[\alpha]_D = +190°$, R = 12% $R_{Glucose}$ und wird durch Diastase nicht verändert. Achroodextrin γ hat $[\alpha]_D = +150°$, R = 28% $R_{Glucose}$ und wird ebenfalls durch Diastase nicht angegriffen. Wenn Achroodextrin α in die Jugularvene eingespritzt wird, erleidet sie im Blute nur eine teilweise Umwandlung. Als Zersetzungsprodukte finden sich im Urin Glucose und Maltose. Achroodextrin β wird in d-Glucose umgewandelt, wobei Maltose nicht mit Sicherheit nachzuweisen ist. Nach Injizierung von Achroodextrin γ erscheint im Urin kein Zucker mehr[2]).

Maltodextrin.[3])

Identisch mit Grenzdextrin II[4]) von Syniewski, mit α-Maltodextrin[5]) von Ling und Baker und mit dem Achroodextrin II[6]) Lintners. Schiffer[7]) hält das Maltodextrin von Brown und Morris für ein Gemisch von Isomaltose und Dextrin, Pottevin[8]) für ein Gemisch von Dextrin und Maltose in bestimmten Verhältnissen.

$C_{36}H_{62}O_{31}$ [4]) $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + H_2O$ [6]).

Soll nach Ost das einzig auftretende Dextrin sein[9]).

Bildung: Bei der Einwirkung von zuvor erhitztem Malzauszug auf gelöste Stärke[4]) oder von frisch bereiteter Diastaselösung auf Stärke bei 60—65° [3]). Bei der begrenzten Einwirkung von Diastase auf Stärke bei 70° [5]). Bei der Hydrolyse von Stärke mit Oxalsäure[10]).

Darstellung:[4]) Man läßt auf eine durch 12stündiges Erhitzen von Stärkemehlkleister im Autoklaven auf 140° bereitete Stärkelösung bei gewöhnlicher Temperatur einen zuvor auf 78° erhitzten Malzauszug einwirken, bis die Jodreaktion verschwunden ist, wozu etwa 216 Stunden notwendig sind. Die Lösung wird jetzt in siedendes Wasser so langsam einfließen gelassen, daß die Temperatur der Lösung nicht unter 80° fallen soll. Die filtrierte Lösung wird nach dem Eindampfen mit Alkohol von 90° Tr. bis zum Absetzen eines zähen Sirups versetzt. Dieser wird in wenig heißem Wasser gelöst und 24 Stunden stehen gelassen, dann das Filtrat in dünnem Strahle in energisch gerührten 95 proz. Alkohol gegossen. Nach 72stündigem Rühren wird der Niederschlag mit 85—87 gradigem heißen Alkohol behandelt, wobei wenig ungelöst bleibt. Die alkoholischen Auszüge werden unter vermindertem Druck eingedampft und der zurückbleibende Sirup in so viel Alkohol von 96° Tr. eingetragen, daß die Konzentration desselben zuletzt nicht unter 90° Tr. fallen soll. Der Niederschlag wird dekantiert und noch einmal mit 96 gradigem Alkohol stehen gelassen, endlich unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute an Rohdextrin 97%.

Physiologische Eigenschaften: Frischer, nicht erhitzter Malzauszug bei gewöhnlicher Temperatur spaltet rascher, zuvor auf 78° erhitzter Auszug langsamer in Maltose und γ-Maltodextrin. Frischer Malzauszug hydrolysiert dieses Zwischenprodukt weiter unter Bildung von Maltose und Isomaltose, so daß als Endprodukt 2/3 Maltose und 1/3 Isomaltose erscheinen[4]). Soll mit Diastase nur Maltose geben[5]). Wird durch Oberhefe nicht vergoren, wohl aber durch andere Saccharomycesformen (Ellipticus und Pasteurianus) in vergärbare Maltose hydrolysiert. Diese Erscheinung gibt sich kund in der sog. Nachgärung[11]). Durch Hefe Saaz wird

---

[1]) F. Musculus u. D. Gruber, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 189 [1878/79].
[2]) E. H. Bimmermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **20**, 201 [1879].
[3]) Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. **47**, 527 [1885]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 121 [1885]. — Brown u. Millar, Journ. Chem. Soc. **75**, 286 [1899]. — A. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2120 [1879]. — Bondonneau, Bulletin de la Soc. chim. [2] **21**, 50, 149 [1874]; **23**, 98 [1875].
[4]) V. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 222 [1902].
[5]) A. R. Ling u. J. L. Baker, Journ. Chem. Soc. **71**, 517 [1897].
[6]) Lintner u. Düll, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **17**, 339 [1894].
[7]) A. Schiffer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Rübenzuckerind. **29**, 167 [1892].
[8]) H. Pottevin, Annales de l'Inst. Pasteur **13**, 728 [1899].
[9]) H. Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1501 [1895].
[10]) Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1529 [1895].
[11]) Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. **47**, 527 [1885]. — E. R. Morris, Chem. Centralbl. **1892**, I, 352.

nach 27 Tagen 3,01%, durch Frohberg nach 66 Tagen 13,9%, durch Logos nach 18 Tagen 75,4% vergoren[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes, schwach gelbliches, lockeres, etwas aschehaltiges Pulver. Schmeckt etwas süß. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol von 80° Tr., sehr schwer in Alkohol von 90°. $[\alpha]_D^{?} = 179°\,36'$ (in 9 proz. wässeriger Lösung). Reduktionsvermögen in einer Lösung vom Gehalt p = 0,7319 war R = 30,0% $R_{Maltose}$. $[\alpha]_D = +181—183°$ und R = 42—43 $R_{Maltose}$[2]). $[\alpha]_D = +180°$ und R = 32,81 $R_{Maltose}$[3]). $[\alpha]_D = +183°$, R = 26,5—26,8[4]). Diffundiert unzersetzt bei der Dialyse[2]). Gibt bei der Säurehydrolyse Glucose. Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd und gleichzeitiger Neutralisation mit Ätzbaryt entstehen Maltodextrinsäuren[2]).

Derivate: Maltodextrinsäure A[2]) $C_{20}H_{50}O_{26}$ (?). Entsteht neben einer Säure von $[\alpha]_D$: 176—179° bei der Oxydation von Maltodextrin mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, unter gleichzeitiger Neutralisation mit Bariumhydroxyd, bis es nicht mehr reduziert. Amorph. $[\alpha]_D = -192,3°$. Das amorphe Calciumsalz enthält 2,4% Calcium. Durch Oxalsäure wird sie in 85,5% d-Glucose und eine Säure $C_5H_{10}O_6$ gespalten. Mit Diastase entstehen 40% Maltose und 60% Maltodextrinsäure B.

Maltodextrinsäure B[2]) $C_{17}H_{30}O_{16}$ (?). Durch Hydrolyse von Maltodextrinsäure A mit Diastase neben Maltose. Gibt mit Oxalsäure 67,5% d-Glucose und dieselbe Säure $C_5H_{10}O_6$ wie Maltodextrinsäure A.

Acetylmaltodextrin.[5]) Durch Acetylierung von Maltodextrin. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und kommt beim Erkalten der Lösung nicht heraus. Durch Fällen mit Wasser erhält man es in weißen Flocken. Schmelzp. 98°.

γ-Maltodextrin.[6])

Identisch mit Ling und Bakers β-Maltodextrin[3]) und mit dem Priorschen Achroodextrin III[7]). Nach Lintner wäre β-Maltodextrin von Ling und Baker ein Gemisch[8]).

$C_{24}H_{42}O_{21}$ (?)[6]). $2(C_{12}H_{20}O_{10}) + H_2O$[7]).

Bildung: Bei der unvollständigen Hydrolyse von Grenzdextrin II mit frischem Malzauszug[6]). Bei der begrentzen Einwirkung von Diastase auf Stärke bei 70° neben Grenzdextrin II[3]).

Darstellung:[6]) 8 T. einer 3 proz. Lösung des Grenzdextrins II werden mit 1 T. frischen Malzauszuges bei gewöhnlicher Temperatur 1 Stunde stehen gelassen und die Lösung in siedendes Wasser so langsam eingegossen, daß die Temperatur nicht unter 80° fällt. Die aufgekochte und eingeengte Lösung wird nach dem Filtrieren weiter eingedampft und mit Alkohol von 96° Tr. behandelt und der erhaltene Niederschlag wiederholt mit immer mehr verdünntem, schließlich 90 proz. Alkohol ausgekocht. Der Rückstand wird jetzt mit 85—87° Tr. heißem Alkohol behandelt, der Alkohol abdestilliert und die Extraktion mit 87—89° Tr. Alkohol wiederholt. Endlich wird die zum Sirup eingeengte alkoholische Lösung in 96° Tr. Alkohol gegossen, der Niederschlag noch einmal mit frischem Alkohol behandelt und unter vermindertem Druck getrocknet.

Physiologische Eigenschaften: Wird von frischem Malzauszug in Maltose und Dextrinose (Isomaltose?) gespalten[6]). Dextrinose hat die Fähigkeit zu vergären, die Fischersche Isomaltose aber nicht. Prior nimmt an, daß zuerst Achroodextrin IV gebildet wird, welches sich in Maltose umlagert. Wird von Frohberghefe bei 25° schwierig und unvollständig, von Hefe Saaz noch schlechter, von beiden aber im Vakuumgärapparat völlig zersetzt[9]). Hefe Logos vergärt vollständig, Saccharomyces apiculatus gar nicht[9]). Durch die Hefenmaltase wird sie zunächst zu Maltose hydrolysiert[10]), dagegen sollte nach Prior direkt vergären[9]).

---

[1]) Prior, Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, 464 [1900].
[2]) Brown u. Millar, Journ. Chem. Soc. **75**, 286 [1899].
[3]) A. R. Ling u. J. L. Baker, Journ. Chem. Soc. **71**, 517 [1897].
[4]) Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893].
[5]) A. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2120 [1879].
[6]) V. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 230 [1902].
[7]) Prior, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **2**, 271 [1896]; Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, 464 [1900].
[8]) C. J. Lintner, Chem.-Ztg. **21**, 737, 752 [1897].
[9]) Prior, Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, 464 [1900].
[10]) O. Künmann u. A. Hilger, Forschungsber. über Lebensmittel u. ihre Beziehungen z. Hygiene usw. **3**, 322 [1896].

Sollte derjenige schwer vergärbare Würzenbestandteil sein, welcher die Verschiedenheiten im Endgärungsgrad der verschiedenen Hefen bewirkt[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Schwach gelbliches, sehr feines, etwas aschehaltiges Pulver von ziemlich süßem, angenehmem Geschmack. Löst sich leicht in Alkohol von 85° Tr., schwer in Alkohol von 90° Tr. $[\alpha]_D^{20} = +172° 17'$ (in 8,5 proz. wässeriger Lösung). Reduktionsvermögen für eine Lösung von $p = 0,6658$: $R = 42,7\%$ $R_{Maltose}$[2]). $[\alpha]_D = +171,6°$ und $R = 43\%$ $R_{Maltose}$[3]). $[\alpha]_D = +171,1°$, $R = 42,5$[4]). Diffusionsvermögen sehr gering.

Amyloine.[5])

Unter diesem Namen versteht man auch Maltodextrine, von welchen Brown und Morris bei der diastatischen Spaltung der Stärke eine ganze Reihe annehmen. Nach Hiepe[6]) sind die Amyloine Gemische von Glucose, Maltose, Isomaltose und Dextrin.

Bildung: Die Bildung der Amyloine soll nach Brown und Morris aus Amylingruppen $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ der hydrolysierten Stärke eintreten. In der ersten Phase der Hydrolyse soll das Stärkemolekül in 5 Amylingruppen von gleicher Größe zerfallen. Eine derselben widersteht der weiteren Einwirkung der Diastase viel kräftiger als die anderen und bildet das beständige Dextrin. Die anderen 4 Gruppen verwandeln sich allmählich in Maltose, wobei die Amyloine als Zwischenprodukte auftreten.

$$\underset{\text{Stärke}}{[(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}]_5} \rightarrow \underset{\text{Beständiges Dextrin}}{(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}} + \underset{\text{Amylingruppen}}{4\,(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}}.$$

Letztere zerfallen in Amyloine. Das erste Glied der Reihe ist $C_{12}H_{22}O_{11}(C_{12}H_{20}O_{10})_{19}$, das vorletzte $(C_{12}H_{22}O_{11})_{19}C_{12}H_{20}O_{10}$, das letzte ist die Maltose.

Physiologische Eigenschaften: Ein Zuviel oder Zuwenig der Amyloine ist für das Bier schädlich. Auch die Beschaffenheit der Amyloine, ob sie mehr oder weniger Maltose enthalten, ist von Bedeutung[7]). Schaumgärung tritt dann in Malzwürzen ein, wenn dieselben sehr niedere Amylointypen enthalten. Dieselben werden unter diesen Verhältnissen sehr kräftig vergoren und rasch zu Maltose gespalten. Zur Sommerzeit, wo die Würzen während des Aufenthaltes auf dem Kühlschiff oder im Kühlapparat der Infektion mit Nachgärungshefen (wilde Arten) ausgesetzt sind, werden die niederen Maltodextrintypen besonders schnell in freie Maltose umgesetzt, und ein Überschuß derselben gibt dann die Veranlassung zur Schaumgärung[8]).

Bestimmung der Amyloine[9]) (im Bier): Man bestimmt das Reduktionsvermögen eines bestimmten Volums und ermittelt dadurch die Summe der Maltose und der Amyloine. Man läßt jetzt die freie Maltose vergären und bestimmt wieder das Reduktionsvermögen. Die Differenz entspricht der verschwundenen Maltose. Man behandelt eine neue Probe mit Malzauszug, um das Amyloin vollständig in Maltose überzuführen und prüft wieder die Reduktionskraft. Wenn man von dem Resultat der letzten Bestimmung (auf Maltose berechnet) die vorher gefundene Maltosemenge abzieht, so läßt sich daraus das Amylinteil $(C_{12}H_{20}O_{10})$ des Amyloins berechnen[9]).

---

[1]) O. Künmann u. A. Hilger, Forschungsber. über Lebensmittel u. ihre Beziehungen z. Hygiene usw. **3**, 322 [1896].

[2]) V. Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 230 [1902].

[3]) A. R. Ling u. J. L. Baker, Journ. Chem. Soc. **71**, 517 [1897].

[4]) Prior, Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, 464 [1900].

[5]) H. T. Brown u. G. H. Morris, Transaction Labor. Cl. **3**, 81—89 [1890]; Chem. Centralbl. **1890**, I, 845.

[6]) Hiepe, Wochenschr. f. Brauerei **11**, 28 [1894].

[7]) E. R. Moritz, Transactions of the Institute of Brewing **4**, 141 [1891]; Chem. Centralbl. **1891**, I, 1029.

[8]) E. R. Moritz, Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. **1891**, 938; Vierteljahrsschrift über d. Fortschritte a. d. Gebiete d. Chemie d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 218 [1891].

[9]) H. T. Brown u. G. H. Morris, Transaction Labor. Cl. **3**, 81—89 [1890]; Chem. Centralbl. **1890**, I, 845. — A. Bau, Wochenschr. f. Brauerei **8**, 1—11 [1891].

Beständiges Dextrin.

$$O_{39}\begin{cases} C_6H_{11}O_5 \\ (C_6H_{10}O_4)_{38} \ (?)^{1)} \\ C_6H_{11}O_5 \end{cases}$$

Bildung: Aus Stärke bei der Hydrolyse mit aktiver Diastase aus Grünmalz unterhalb 60° [1]). Bei der Einwirkung von Gerstenextrakt bei 45° auf zuerst bei 150° löslich gemachte Stärke[2]). Bildet sich bei der diastatischen Verflüssigung des Amylopektins[3]).

Darstellung: Als Ausgangsmaterial dient Kartoffelstärke, welche mit 16—20 l Wasser auf 2—3 kg verkleistert und in Lösung gebracht wird. Die Lösung, welche etwa 12—15% Stärke enthält, wird anfangs bei 65—70°, später bei 15—20° mit Normalmalzauszug stehen gelassen. Letzterer wird dargestellt durch 6stündiges Digerieren von lufttrocknem Malz mit 2,5 T. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und Filtration der Lösung. Auf 100 ccm Stärkelösung werden 3—6 ccm Normalmalzauszug genommen und die Einwirkung so weit geführt, bis die Lösung $[\alpha]_D = 150°$ und $R_{Maltose} = 80$ zeigt, was etwa 2 Tage in Anspruch nimmt. Als Beispiel für die Isolierung des Dextrins soll folgender Versuch beschrieben werden. Das Filtrat von 2400 g der so verarbeiteten Stärkelösung wird bis zum Sirup eingeengt, dann mit 7 l 90 proz. Alkohol behandelt, so daß die Lösung 75—80% Alkohol enthält. Ungefähr 200 g Dextrin fallen aus. Die abgegossene Mutterlauge wird eingedampft und der Rückstand in 6 l 95 proz. Alkohol gegossen und stehen gelassen. Die ausgefallenen Dextrine, mit der ersten Fraktion vereinigt, wogen 650 g und enthielten 42% Maltose. Dieses Rohprodukt wurde in 6 l Wasser gelöst und mit 15 g Hefe 10 Tage lang der Gärung überlassen. Erhalten beim Eindampfen der Lösung 540 g eines Produktes, das $[\alpha]_D = 182{,}5°$ zeigte. Es wurde auf ein spezifisches Gewicht 1,043 mit Wasser verdünnt, 2 Stunden mit 400 ccm aktivem Malzauszug bei 50° digeriert, dann aufgekocht, abgekühlt und mit 11 g Hefe 5 Tage vergoren, wobei 3% Verlust eintrat. Jetzt folgte 2 malige Fraktionierung mit 85 proz. Alkohol, 6 malige Extraktion mit kochendem 85 proz. und 3 malige mit 80 proz. Alkohol, welche je 1 Tag dauerte. Der Dextrinrückstand, 383 g mit $[\alpha]_D = 186{,}8°$, wurde jetzt in 1000 ccm Wasser gelöst und mit Alkohol verschiedener Stärke so weit fraktioniert, bis die Drehung der Endprodukte konstant blieb. Ausbeute 200 g.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Diastase sehr langsam hydrolysiert[4]). Bei 45° geht mit Malzextrakt in 120 Stunden vollständig in Maltose über, während die Wirkung des Gerstenauszugs nach 48 Stunden bei einer geringen Maltoseproduktion stehenbleibt[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, amorphe, gummiartige Masse mit Seidenglanz. Löslich in Wasser in jedem Verhältnis. Wird durch 80 proz. Alkohol gefällt. Enthält immer 0,3—0,5% Asche und Spuren Stickstoff, etwa 0,2% Proteinen entsprechend. Bei 100° getrocknet, unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd, zeigt das Faktor 3,995 für ein spez. Gew. 1,05449. $[\alpha]_D = 195—195{,}7$. $R = 5{,}7—5{,}9\%$ $R_{Maltose}$[1]). Bei der Hydrolyse mit 2 proz. Oxalsäure entstehen aus 100 T. Dextrin 108,9—110,8 T. d-Glucose. Gibt, mit Mercurioxyd und Baryt oxydiert, eine Dextrinsäure[1]).

Derivate: Dextrinsäure.[5]) Aus beständigem Dextrin. Zusammensetzung vielleicht:

$$O_{39}\begin{cases} C_6H_{11}O_5 \\ (C_6H_{10}O_4)_{38} \cdot \\ C_5H_9O_5 \end{cases}$$

Entsteht bei der Oxydation mit Mercurioxyd und gleichzeitiger Neutralisation mit Baryt. Carbonsäure von schwachen, aber deutlich sauren Eigenschaften. $[\alpha]_D = +193{,}2°$ bis $193{,}6°$, aus dem Nitrierungsprodukt regeneriert, $[\alpha]_D = +193{,}7°$. Bildet ein wohlcharakterisiertes, in Wasser leicht lösliches Calciumsalz mit 0,31% Calcium und gibt bei der Hydrolyse mit Säuren (106,2 T. aus 100 T.) d-Glucose und eine Säure mit 5 Kohlenstoffatomen, welche auch aus Maltodextrinsäure entsteht. Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure-Schwefelsäure

---

[1]) H. T. Brown u. J. H. Millar, Journ. Chem. Soc. **75**, 315 [1899]. — H. T. Brown u. Heron, Journ. Chem. Soc. **35**, 596 [1879].

[2]) J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1368 [1907].

[3]) H. van Laer, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **21**, 8—20 [1907].

[4]) H. T. Brown u. J. H. Millar, Journ. Chem. Soc. **75**, 315 [1899].

[5]) H. T. Brown u. J. H. Millar, Proc. Chem. Soc. **15**, 13 [1899]; Journ. Chem. Soc. **75**, 315 [1899].

in der Kälte ein Nitrierungsprodukt, aus welchem durch Schwefelammonium die Säure regenerierbar ist. Durch Diastase werden die Säure sowie ihre Salze langsam hydrolysiert. Dabei entstehen Maltose und d-Glucose.

Nitrat. Durch Nitrieren mit Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch bei 0° entstehen Produkte mit 10,1—9,36% Stickstoff. Weißes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Äther oder in einem Gemisch der beiden. Bei der Behandlung mit Ammoniumsulfid entsteht ein Gemisch von Carbonsäure[1]).

Dextrin von Petit.[2])

$(C_6H_{10}O_5)_3$.

Bildung: Bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke neben Maltose.

Darstellung: Man behandelt Stärke mit sehr wirksamer Diastase bei 70°, dann 1 Stunde bei 50—55°. Das erhaltene Produkt wird noch einmal bei 50—55° der Einwirkung der Diastase überlassen, bis das Drehungsvermögen und die Reduktionskraft konstant bleiben, und isoliert das Dextrin durch Fällung mit Alkohol.

Physiologische Eigenschaften: Penecillium glaucum und Aspergillus niger bilden d-Glucose, und dabei kann unverändertes Dextrin zurückgewonnen werden. Ebenso wirkt eine Lösung, welche durch Behandlung von Preßhefe mit 3 proz. Kochsalzlösung erhalten wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D = 166,6°$, R = 17,9 bis 18,07% $R_{Maltose}$. Mol.-Gewicht gefunden: 480—475. Beim Versetzen der Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol, dann mit Barytwasser, fällt eine Bariumverbindung: $(C_6H_{10}O_5)_2C_6H_8O_5Ba$. Aus diesem kann das Ausgangsdextrin mit Schwefelsäure regeneriert werden.

Dextrin.

Darunter sind meistens die käuflichen Dextrine zu verstehen. In vielen Fällen sind in der Literatur Versuche über Dextrin angeführt, ohne nähere Bezeichnung des angewandten Produktes. Die Ergebnisse solcher Versuche sind auch hier zu suchen.

Bildung: Beim Erhitzen von Stärke mit verdünnter Salzsäure[3]), Salpetersäure[4]), schwefliger Säure[5]). Mit 0,8 proz. Schwefelsäure entsteht bei 1 Atmosphäre nach 10 Minuten 83,98%, nach 20 Minuten 68,94%, mit 1 proz. Schwefelsäure nach 10 Minuten 71,06%, nach 20 Minuten 52,76% Dextrin[6]). Durch Verreiben von Stärke mit konz. Schwefelsäure[7]). Beim Erhitzen von Stärke auf 200°. Bei der Einwirkung von Diastase. Durch die Tätigkeit des Bacillus Amylobacter[8]).

Darstellung: Man erhitzt Stärke, welche in der Kälte mit etwa 1% einer Säure aufgeschlossen und wieder entsäuert worden ist, mit 4—5 T. Wasser und etwa 1/2 T. gesättigter schwefliger Säurelösung unter 4 Atmosphären, bis sich Spuren von Glucose zeigen, dann wird filtriert und eingedampft[5]). Oder man erhitzt Stärke mit 0,8 proz. Schwefelsäure 10 Minuten unter 1 Atmosphäre Druck[6]). Käufliche Dextrine werden gereinigt durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol oder durch Dialyse[9]). König und Hörmann haben käufliches Dextrin gereinigt, indem 500 g in 1,5 l Wasser gelöst und mit 7,5 l Alkohol fällten, wobei hauptsächlich Erythrodextrine ausgeschieden werden. Das Filtrat gab auf Zusatz von weiteren 7,5 l Alkohol Achroodextrine. In den folgenden physiologischen Versuchen bezieht sich Säuredextrin A auf die erste, Säuredextrin B auf die zweite Fraktion der so gewonnenen Dextrine.

---

1) H. T. Brown u. J. H. Millar, Journ. Chem. Soc. **75**, 310 [1899].
2) P. Petit, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1176 [1899].
3) Ljubawin, Zeitschr. f. Spiritus- u. Preßhefenindustrie **9**, 313 [1886].
4) P. Petit, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 76 [1892].
5) A. Schumann, Dinglers polytechn. Journ. **272**, 91 [1889].
6) E. Parow, Zeitschr. f. Spiritusind. **28**, 121 [1905].
7) M. Hönig u. St. Schubert, Monatshefte f. Chemie **7**, 455 [1885].
8) A. Villiers, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 435 [1891].
9) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3060 [1890].

Die Darstellung der bei denselben Versuchen angewandten Malzdextrine sind auch bei König und Hörmann beschrieben[1]).

Bestimmung: Die meisten angewandten Methoden beruhen auf der Fällbarkeit mit Alkohol. Man löst die Substanz (wenn nötig, nach der Extraktion mit Äther) in Wasser, fällt mit starkem Alkohol, löst wieder in Wasser, dampft ein, trocknet bis Gewichtskonstanz und wägt. Jetzt wird das Reduktionsvermögen bestimmt, nachher mit Säuren hydrolysiert und wieder die Reduktionskraft ermittelt. Der Unterschied zwischen Gesamtniederschlag und Gehalt an Zucker gibt den Dextringehalt an[2]). In einer Lösung, welche Glucose und Dextrin enthält, kann aus den Daten einer Elementaranalyse und einer optischen Bestimmung der Gehalt an Dextrin ermittelt werden[3]). Statt der Elementaranalyse ist auch eine Heizwertbestimmung empfohlen worden[4]). In manchen Fällen kann für die Bestimmung die Tatsache benutzt werden, daß sie durch Bleiessig absolut unfällbar sind, dagegen in Gegenwart von Ammoniak quantitativ ausfallen[5]).

J. König und P. Hörmann versuchten die Trennung der Glucose und Fructose von den Dextrinen mittels Torula pulcherrima und Reinhefe aus Danziger Jopenbier, die Trennung von d-Glucose, Fructose und Rohrzucker mittels Saccharomyces Marxianus und Torula pulcherrima, die Trennung von d-Glucose, Fructose, Rohrzucker und Maltose mit Reinhefe aus Danziger Jopenbier[6]).

Physiologische Eigenschaften: Dextrine werden bei 50° durch Diastase beinahe völlig in Maltose übergeführt. Der Vorgang wird beschleunigt durch Zusatz von geringen Mengen Säuren in dem Momente, da alle Stärke verschwunden ist[7]). Gerstensaft wirkt bei 45° nur schwach und nach 48 Stunden überhaupt nicht auf die zurückgebliebenen Dextrine, dagegen führt Malzauszug nach und nach zu Maltose[8]). Gefällte Diastase gibt je nach dem Alter verschiedene Resultate[9]).

Wird durch Schyzomyceten vergoren; dabei entstehen 4% Alkohol, außerdem Säuren[10]). Diese Angabe verliert aber den Wert neben den neueren Gärversuchen mit reineren Dextrinen, die bei Achroodextrin aufgeführt sind. Werden nach öfterem Erneuern der Preßhefe nach 1—2 Monate langem Stehen bei 30° völlig vergoren[11]). Die Beobachtung ist aber nicht entscheidend, weil nicht reine Hefe benutzt wurde[12]). Mycoderma sphaeromyces und Saccharomyces acetaethylicus[13]) sowie Pombe[14]) vergären gut Dextrin.

Wird nicht vergoren mit Saccharomyces apiculatus aus Leipziger Met, Torula pulcherrima von der Oberfläche matschiger Pflaumen, Weintrauben, Torula aus armenischem Mazun, Saccharomyces Marxianus, S. Ludwigii aus dem Schleimfluß lebender Bäume, Hefe aus Kissleytschi, einem russischen Bier, Hefe aus armenischem Mazun, Hefe aus Zuckerrohrmelasse (gärenden Sirupen), Saccharomyces cerevisiae Saaz, untergärig aus einer Saazer Brauerei, Hefe aus Danziger Jopenbier. Dagegen vergärt mit Schizosaccharomyces Pombe aus Negerbier, Saccharomyces Logos (brasilianische Bierhefe), Sachsia suaveoleus, Schimmelpilz auf gärenden Flüssigkeiten, Monilia variabilis auf feuchtgehaltenem Weißbrot[15]).

In den folgenden Versuchen hat Säuredextrin A folgende Konstanten: $[\alpha]_D = 190,8°$, $R = 2,61\%$ $R_{Glucose}$; Säuredextrin B: $[\alpha]_D = 185,3°$, $R = 8,96\%$ $R_{Glucose}$; Malzdextrin A: $[\alpha]_D = 148,0°$, $R = 5,30$ $R_{Glucose}$, Malzdextrin B: $[\alpha]_D = 133,5°$, $R = 19,00\%$ $R_{Glucose}$.

---

[1]) J. König u. P. Hörmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 115 [1907].

[2]) C. A. Browne, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 751 [1908].

[3]) L. Lindet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 91 [1900].

[4]) J. Meunier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 250 [1900].

[5]) P. Wellmans, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **5**, 478 [1900].

[6]) J. König u. P. Hörmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 125—127 [1907].

[7]) A. Fernbach u. J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1216 [1906].

[8]) J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1368 [1907].

[9]) P. Petit, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 453 [1900].

[10]) A. Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 276 [1877].

[11]) L. Medicus u. C. Immerheiser, Zeitschr. f. angew. Chemie **5**, 665 [1892].

[12]) C. J. Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie **5**, 328 [1892].

[13]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **11**, 68 [1892]; [2] **1**, 224 [1895].

[14]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **2**, 395 [1896].

[15]) J. König u. P. Hörmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 114 [1907].

Hefe	Vergoren oder assimiliert in Prozent der angewendeten Menge Dextrin.			
	Säure-Dextrin		Malz-Dextrin	
	A	B	A	B
Torula pulcherrima	—	—	—	1,16
Saccharomyces Marxianus	2,62	1,33	1,23	2,89
Jopenbierhefe	0,17	1,76	0,92	2,66
Saccharomyces cerevisiae Logos . .	7,76	10,73	2,85	5,11
Schizosaccharomyces Pombe . . .	11,51	66,19	5,01	15,13
Sachsia suaveolens	15,88	50,72	1,93	6,64
Monilia variabilis	17,62	35,67	6,73	5,69

Mucor alterans verzuckert und vergärt die Dextrine[1]), Chlamydomucor oryzae[2]), Eurotiopsis Gayoni ebenfalls und Hormodendron hordei erzeugt Säuren[3]).

Bei Anwendung von Dextrin als Nährboden konnte Nostoc punctiforme nicht zum Wachstum gebracht werden[4]). Bei entstärkten Blättern konnte im Dunkeln in einigen Fällen unter Stärkebildung Dextrin zur Resorption gebracht werden[5]).

Per os eingeführt, wird Dextrin selbst in größeren Dosen glatt verbrannt[6]). Verhält sich im Organismus der Diabetiker ungefähr wie d-Glucose[7]). Nach subcutaner Injektion von 2,5 g Dextrin wurden 0,59 g, nach Injektion von 2,0 g wurden 0,22 g beim Kaninchen wiedergefunden[8]) und erscheinen bis 50% im Harn. Bei einer Katze waren nach der Einspritzung von 3,5 bzw. 2,0 g 0,88 bzw. 0,45 g Dextrin wieder zu finden[8]). Nach Einspritzung von Dextrinlösungen in die Venen von Hunden tritt bald Polyurie und Glucosurie ein. Die Steigerung der Harnabsonderung ist aber geringer als nach Zuckereinspritzungen[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die in der Literatur befindlichen Angaben beziehen sich meistens auf käufliche oder gereinigte käufliche Präparate. Käufliche Dextrine haben meistens folgende Zusammensetzung: Wassergehalt 9—15%, bei 15° in Wasser lösliche Bestandteile: 35,55—70,2%, Zucker 2,29—4,75%, Asche 0,28—2,36%[10]). Sie enthalten oft auch durch Reversion gebildete Dextrine[11]). Spröde, durchsichtige Masse. Spez. Gew. 1,038[12]). Verbrennungswärme pro Gramm 4180 Cal.[13]). Viscositätsgrad, bezogen auf die Ausflußzeit von Wasser bei 15°, 121,0 Sekunden = 1,028[14]). Šebor hat die Diffusionsgeschwindigkeiten von Dextrinlösungen bestimmt[15]). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Durch wasserlösliche Kalksalze werden sie rasch und in großen Mengen aufgenommen[16]). Zeigen starke Rechtsdrehung. Die durch Säuren erzeugten Dextrine ändern ihr Drehungsvermögen auf Zusatz von großen Mengen Alkali nicht[17]). Alkalische Quecksilbercyanidlösung drückt die Drehung herab[18]). Barfoeds Reagens (schwach saure Lösung von essigsaurem Kupfer) wird reduziert[19]), Fehlingsche Lösung auch. Die Reduktion soll

[1]) U. Gayon u. E. Dubourg, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 885 [1886]; Annales de l'Inst. Pasteur **1**, 532 [1894].
[2]) Went u. Prinsen-Gerligs, Kochs Jahresber. **1894**, 152. — Eijkmann, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **16**, 97 [1894].
[3]) Lafar, Technische Mykologie. S. 418, 436, 442.
[4]) R. Bouilhac, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 880 [1897]; **133**, 55 [1900].
[5]) G. Nadson, Botan. Centralbl. **42**, 48 [1890].
[6]) P. Mayer, Fortschritte d. Medizin **21**, 417 [1903]; Biochem. Centralbl. **1903**, 478.
[7]) E. Külz, Beiträge zur Pathologie u. Therapie des Diabetes mellitus. Marburg 1874.
[8]) L. B. Mendel u. Ph. H. Mitchell, Amer. Journ. of Physiol. **14**, 239 [1905].
[9]) M. v. Martin u. Richet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **90**, 98 [1880].
[10]) Reinke, Zeitschr. f. Spiritusind. **15**, 144 [1892].
[11]) A. Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2084 [1890].
[12]) O'Sullivan, Bulletin de la Soc. chim. **32**, 493 [1879].
[13]) Berthelot u. Vieille, Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 461 [1887].
[14]) A. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 11 [1904].
[15]) J. Šebor, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 347 [1904].
[16]) R. E. Lieselang, Kl. 22i, D. R. P. 113 636, 9. Mai [3. Sept. 1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 799.
[17]) F. Ullik, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **15**, 15, 28, 39 [1892].
[18]) J. A. Wilson, Chem. News **65**, 169 [1892].
[19]) Märcker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2234 [1877].

nach einigen Forschern von Zuckerbeimengung verursacht werden[1]). Löst sich in Phenylhydrazin und scheidet beim Versetzen mit Alkohol ein Gemisch von stickstoffhaltigen Körpern (Hydrazone?)[2]) aus. Mit Natriumamalgam, unter gleichzeitiger Neutralisation mit Essigsäure behandelt, entsteht ein Dextrit genannter Körper[2]). Mit Kalilauge erwärmt, färbt sich die Lösung gelb[2]). Beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd in Gegenwart von Ätzkali entsteht unter Wasserstoffentwicklung Ameisensäure[3]). Brom oxydiert zu d-Gluconsäure[4]); bei vorsichtiger Behandlung zu einer Säure, welche bei der Hydrolyse mit Mineralsäuren oder Diastase reduzierende Körper liefert[5]). Durch Säuren wird Dextrin leicht zu Glucose hydrolysiert, und die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist etwa halb so groß wie bei der Maltose[6]). Chlorschwefelsäure erzeugt Glucosetetraschwefelsäurechlorid[7]).

Dextrine werden mit Zuckerkalklösungen nicht gefällt. Bei Gegenwart von Alkohol erzeugt Barytwasser einen Niederschlag[8]). Die wässerige Lösung wird durch Ammoniumsulfat gefällt[9]). Durch Kochsalz, Natriumbicarbonat oder Glycerin, noch besser durch Glycerin und eines der beiden Salze, wird es in der Wärme, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur, in d-Glucose umgewandelt[10]). Gemische von Dextrin und Chromate sind lichtempfindlich; dabei bildet sich Ameisensäure[11]). Mit Formaldehyd bei Wasserbadtemperatur eingedampft, bildet sich eine Verbindung[12]). Jodjodkaliumlösung erzeugt rote, rotbraune oder gar keine Färbung. Die Braunfärbung mit Jod verschwindet in der Wärme und kehrt beim Erkalten zurück.

Derivate: Dextrit.[13]) Bei tagelanger Behandlung einer 8 proz. Dextrinlösung mit Natriumamalgam unter gleichzeitiger Neutralisation mit Essigsäure und Fällen der schwach angesäuerten Lösung mit Alkohol. Weißes, amorphes Produkt. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wird beim Erhitzen mit Kalilauge nicht gelb und ist in Phenylhydrazin auch bei Erwärmung unlöslich. Säuren oder Diastase bewirken Hydrolyse zu stark reduzierenden Produkte.

Dextrinschwefelsäureester.[14]) Bilden sich beim Verreiben von Stärke mit konz. Schwefelsäure. S. bei Stärkeschwefelsäureester.

Dextrinsalpetersäureester. Bei der Nitrierung von Dextrin mit Salpetersäure und Schwefelsäure. Amorph, löslich in 90 proz. Alkohol[15]). Bei der Verseifung mit Ammoniumsulfid entstehen Gemische von Carbonsäuren[16]).

Dextrindichloressigsäureester[17]) $(C_8H_{10}Cl_2O_6)_6$. Aus Stärke, beim Erhitzen mit Dichloressigsäure bis zum Verschwinden der Jodreaktion. Weiße, pulverige Masse, löslich in Aceton.

Dextrinessigsäureester (Acetat). Durch Erhitzen von Stärke mit Essigsäureanhydrid auf 160°. Amorph; unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; löslich in Eisessig[18]).

Dextrinbenzolsulfosäureester.[19]) Entsteht beim Versetzen einer Lösung von 2 g Dextrin in 10 ccm Wasser mit 100 ccm 10 proz. Normalnatronlauge und mit 15 ccm Benzolsulfo-

---

[1]) J. Moreau, Wochenschr. f. Brauerei **22**, 37 [1905].
[2]) C. Scheibler u. H. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3060 [1890].
[3]) M. Gläser u. Th. Morawski, Monatshefte f. Chemie **10**, 578 [1889].
[4]) J. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 11 [1874].
[5]) C. Scheibler u. H. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3060 [1890].
[6]) W. A. Noyes, G. Crawford, Ch. H. Jumper, E. L. Flory, R. B. Arnold, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 266 [1904].
[7]) P. Claesson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1721 [1879].
[8]) C. J. Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie **1**, 232 [1888].
[9]) R. A. Young, Journ. of Physiol. **22**, 401 [1898].
[10]) W. K. J. Schoor, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **3**, 18 [1884].
[11]) J. M. Eder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1206 [1879].
[12]) M. Busch, D. R. P. 156 151, Kl. 12d [1905].
[13]) C. Scheibler u. H. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3073 [1890].
[14]) M. Hönig u. St. Schubert, Monatshefte f. Chemie **6**, 708 [1885]; **7**, 455 [1886].
[15]) Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **51**, 255 [1861]; Journ. f. prakt. Chemie **82**, 120 [1861].
[16]) H. T. Brown u. J. H. Millar, Journ. Chem. Soc. **75**, 308 [1899].
[17]) A. Kldiaschwili, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 905 [1905].
[18]) Schützenberger u. Naudin, Zeitschr. f. Chemie **5**, 264 [1869].
[19]) J. König u. P. Hörmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 114 [1907].

chlorid unter Schütteln. Zur Reinigung wird es in Aceton gelöst und mit Wasser gefällt. Weiße, pulverige Masse; enthält 11,66—12,92% Schwefel.

Phenylhydrazinverbindung[1]) $C_{96}H_{162}O_8N_2H \cdot C_6H_5$ (?). Durch Auflösen von Dextrin in Phenylhydrazin und Fällen mit Alkohol. Ist ein Gemisch verschiedener Körper. Enthält 0,99—1,06% Stickstoff. Salzsäure spaltet Phenylhydrazin ab, Speichel und Diastase wirken verzuckernd. Färbt sich mit Jod rot und reduziert Fehlingsche Lösung. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure und Fällen mit Alkohol entsteht ein Körper mit 1,63% Stickstoff, in dem vermutlich ein Gemisch von Osazon und Hydrazon vorliegt. Das Osazon löst sich in Wasser langsamer als das Hydrazon.

Dextrinformaldehydverbindung. Bildet sich beim Eindampfen von Dextrin mit Formaldehydlösung bei Wasserbadtemperatur. Zähflüssige Masse. Enthält 30—50% Aldehyd und bewahrt die chemischen und physiologischen Wirkungen des letzteren[2]).

Hönig und Schubert[3]) stellten durch Verreiben von Stärke mit konz. Schwefelsäure eine Reihe von Ätherschwefelsäuren dar, welche beim Kochen mit Alkohol Schwefelsäure abspalten, wobei verschiedene Dextrine erhalten werden können. Die Produkte zeigen, je nach der Temperatur, verschiedenes Drehungs- und Reduktionsvermögen, bzw. Verhalten gegen Jodlösung, wie es aus folgender Tabelle ersichtlich ist. Die Einwirkungsdauer war eine halbe Stunde.

Entstehungstemperatur	$[\alpha]_j$	Kupferreduktionsvermögen Gramm Kupferoxyd auf 1 g Dextrin	Jodreaktion
5—9°	+190,18°	—	blau
5—9°	+180,95°	—	rotviolett
9°	+179,79°	—	„
8—10°	+178,87°	0,0443	blauviolett
10—12°	+175,61°	0,0465	blauvioletrot
10—12°	+171,36°	0,0520	—
9°	+166,59°	—	—
8—10°	+165,53°	0,0552	—
10—12°	+164,13°	0,0560	—
24—27°	+164,07°	—	—
24—27°	+158,56°	—	—
25—30°	+145,36°	0,0595	—
25—30°	+140,41°	—	—
25—30°	+136,24°	0,0637	—
30—35°	+133,98°	0,0604	—
30—35°	+133,70°	0,0602	—

Scheiden sich aus der alkoholischen Lösung in Kügelchen aus. Die Produkte mit höherem Drehungsvermögen sind größer gestaltet. Dieselben werden durch Diastase angegriffen, während die niedrigeren Glieder der Reihe unverändert bleiben.

Dextrinsäuren.[4])

Eine mit Jod keine Färbung gebende Substanz hatte $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot C_{12}H_{20}O_{10}$ Zusammensetzung. Bilden sich bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in der Wärme auf Stärke. Glasige Substanzen, leicht löslich in Wasser, reagieren sauer. Mit Jod färben sich rot, braun bis violett oder gar nicht. Die mit Jod sich nicht färbenden Produkte zeigen $[\alpha]_D = +128$ bis 154°, für ein Präparat mit rotbrauner Jodreaktion ist $[\alpha]_D = +153,1°$, für violett $[\alpha]_D = +177,9$ bis 182,4°. Reduzieren ein wenig Fehlingsche Lösung, werden durch Bleiessig

[1]) C. Scheibler u. H. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3060 [1890].
[2]) M. Busch, D. R. P. 156151, Kl. 12d [1905].
[3]) M. Hönig u. St. Schubert, Monatshefte f. Chemie **7**, 455 [1886].
[4]) C. J. Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie **3**, 546 [1890].

und Barytwasser gefällt. Mit Phloroglucin und Salzsäure und mit Orcin und Salzsäure treten keine charakteristischen Farbenreaktionen auf. Diastase wirkt ein auf die mit Jod sich färbenden Produkte nach der Neutralisation.

Krystallisiertes Amylodextrin.[1])

(Vielleicht identisch mit Cellulosin?)

Zusammensetzung wahrscheinlich $C_6H_{10}O_5 + 3\,H_2O$.

Bildung: Bei der Einwirkung von Bacillus macerans auf Stärke.

Darstellung: Weizen-, Reis-, Mais-, Kartoffel- oder Arrowrootstärke wird mit Wasser verkleistert und unter Zusatz von 1‰ Ammoniumphosphat, 0,25‰ Magnesiumsulfat und etwas Kochsalz bei 40° mit Bacillus macerans-Kultur geimpft. Man läßt bei 45° 3—4 Tage stehen, dann wird die Lösung aufgekocht, heiß filtriert, mit Natronlauge oder mit Calciumcarbonat neutralisiert und eingeengt, worauf spärliche Krystallisation eintritt. Die Masse wird mit 50 proz. Alkohol ausgekocht, die Lösung eingedampft und mit Äther zur Krystallisation gebracht. Die beste Ausbeute liefert Weizen: über 5%. Am leichtesten zu erhalten ist das Produkt aus Arrowroot.

Physiologische Eigenschaften: Gärt nicht mit Hefe.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sechseckige und prismatische Krystalle aus heißem Wasser. Die sechseckigen Krystalle verschwinden bei Berührung mit Jodlösung, und an ihre Stelle treten graugrüne bis graugelbliche Nadelbüschel. Die Kreuzungsstelle wird blau gefärbt. Die verschiedene Krystallform ist durch die krystallwasserhaltige und die wasserfreie Modifikation bedingt. $[\alpha]_D^{20} = +136$ bis $138{,}4°$ (in 1 proz. wässeriger Lösung). Die wasserfreie Substanz hat $[\alpha]_D^{20°} = +158°$ in 1 proz. wässeriger Lösung. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Wird durch Tannin, Bleiessig, Bariumhydroxyd nicht gefällt.

Krystallisierte Amylose.[2])

Bildung: Aus Weizenstärke durch die Einwirkung von Bacillus macerans.

Darstellung: Aus den Mutterlaugen des krystallisierten Amylodextrins kann sie gewonnen werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lanzettförmige, zu Drusen vereinigte Nadeln. In kaltem Wasser viel leichter löslich als krystallisiertes Amylodextrin. $[\alpha]_D^{20} = +127{,}4°$ in 1 proz. wässeriger Lösung. Bei der Ausführung der Jodreaktion unter dem Mikroskop treten feine dünne Nadeln von grauer bis graugrüner Farbe auf mit blauen Kreuzungsstellen. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Wird durch Tannin, Bleiessig und Bariumhydroxyd nicht gefällt.

Dextrine aus Cellulose.[3])

Hönig und Schubert erhielten durch Verreiben von Cellulose mit konz. Schwefelsäure verschiedene Schwefelsäureester. Diese geben beim Kochen mit Alkohol ihren Schwefelsäuregehalt ab, und die Dextrine scheiden sich beim Erkalten der Lösung aus. Sie besitzen, je nach den Bedingungen der Herstellung, verschiedenes Drehungs- und Reduktionsvermögen. Die Zahlen der folgenden Tabelle beziehen sich auf eine ½stündige Einwirkung der Schwefelsäure auf die Cellulose.

Aus Alkohollösungen bestimmter Konzentration scheiden sich die Cellulosedextrine in charakteristischen Kügelchen ab, welche bei den niedriger drehenden Produkten größer sind. Die niedriger drehenden Glieder der Reihe sind in Alkohol völlig unlöslich, die höher drehenden etwas löslich. Die ersteren werden durch Diastaselösungen deutlich hydrolysiert, während die letzteren nicht verändert werden.

---

[1]) F. Schardinger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 874 [1903]; Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **22**, 98 [1908].

[2]) F. Schardinger, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **22**, 98 [1908].

[3]) M. Hönig u. St. Schubert, Monatshefte f. Chemie **7**, 455 [1886].

Entstehungs-temperatur	Löslichkeit in Wasser	$[\alpha]_D$	Reduktionsvermögen: Gramm Kupferoxyd auf 1 g Substanz	Jodreaktion
+3°	unlöslich	+6,4	—	blau
10—13°	„	+11,46	—	„
16°	„	+20,23	—	„
13°	schwer löslich	+38,45	—	blauviolett
13°	„	+39,67°	0,1502	„
25°	„	+47,67°	0,1344	„
29—30°	„	+48,16°	0,1221	violett bis rot
16°	leicht löslich	+53,22°	0,1188	keine
16°	„	+53,66°	0,1151	„
29—30°	„	+56,59°	0,1134	„
29—30°	„	+63,99°	0,1025	„
29—30°	„	+64,07°	0,1020	„
30—32°	„	+89,30	—	„
32—34°	„	+110,48°	—	„
32—34°	„	+111,62°	—	„
36—38°	„	+116,89°	—	„
36—38°	„	+118,04°	—	„
38°	„	+121,65°	0,0745	„
38—40°	„	+127,72°	0,0467	„

Dextrine aus Glykogen.

Dextrine von Knaffl-Lenz.[1])

Zusammensetzung: $C_6H_{10}O_5$.

Bildung: Bei der Acetylierung[1]) oder Nitrierung[2]) von Glykogen, wobei man es durch Verseifen mit alkoholischem Kali bzw. Ammoniumsulfid erhält.

Darstellung: Man läßt das Glykogentriacetat 24 Stunden mit alkoholischem Kali stehen, saugt ab, löst in Wasser, neutralisiert mit Essigsäure, tropft die Masse in Alkohol und fällt noch öfters um.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes amorphes Pulver, sehr leicht löslich in Wasser; 50 proz. Alkohol löst bei 16° 1,14—1,17%. Schmeckt fade. $[\alpha]_D^{20} = +192,1°$ (in Wasser c = 4,6852). Löst sich in alkalischer Kupferlösung und reduziert sehr schwach. Färbt sich mit Jodjodkaliumlösung braunrot.

Weniger charakteristische Dextrine aus Glykogen.

Die älteren Angaben[3]) über Vorkommen und Bildung von Dextrinen in der Leber sind unsicher, weil die Versuche nicht mit den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln angestellt worden sind. Bei der Spaltung des Glykogens mit einem wässerigen Extrakt von Hundeleber oder mit Rinderserum in Gegenwart von Thymol konnten verschiedene Achroodextrine beobachtet werden[4]). Nach der Injektion von Glykogen in die Vena jugularis tritt im Harn ein Achroodextrin mit $[\alpha]_D = 194,3°$ auf[5]).

---

[1]) E. von Knaffl-Lenz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 293 [1905].

[2]) S. Lustgarten, Monatshefte f. Chemie **2**, 626 [1881].

[3]) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 293 [1865]. — J. Seegen und F. Kratschmer, Archiv f. d. ges. Physiol. **22**, 206 [1880]. — Noel Paton, Phylosophical Transaction **185**B, 233 [1894]. — R. Böhm u. F. A. Hoffmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **23**, 205 [1880]. — Seegen, Centralbl. f. Physiol. **12**, 505 [1898].

[4]) L. Borchardt, Archiv f. d. ges. Physiol. **100**, 259 [1903].

[5]) R. Böhm u. F. A. Hoffmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **7**, 489 [1877]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1877**, 67.

Musculus und v. Mering[1]) erhielten aus Glykogen durch die Einwirkung von Speichel und von Malzdiastase neben Maltose und d-Glucose ein Achroodextrin. — Seegen[2]) fand zwischen den Spaltungsprodukten neben saccharifizierbarem Achroodextrin ein durch Speichel, Pankreas und Malzdiastase nicht veränderliches Distropodextrin.

M. Chr. Tebb[3]) konnte bei der Hydrolyse von Glykogen mit Mineralsäuren Erythrodextrin und Achroodextrin beobachten. Wenn Glykogen in kochendem Wasser gelöst wird und mit gleichen Mengen kochender 2proz. Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt wird, verschwindet die Opalescenz der Lösung nach 3 Minuten. Das Gemisch wird rasch abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert und bei Gegenwart von Thymol dialysiert. Die Lösung wird jetzt mit Ammoniumsulfat erhitzt, wobei lösliches Glykogen ausfällt. Nach Wiederholung der letzten Operation wird das Filtrat vom Ammoniumsulfat durch Dialyse befreit und nach dem Einengen mit Alkohol das Erythrodextrin gefällt. Bei längerer Einwirkung der Säure erhält man Achroodextrin. Die folgende Zusammenstellung gibt den Prozentgehalt an Alkohol, welcher die beginnende und die vollständige Fällung der betreffenden Substanzen bedingt.

	Beginnende Fällung	Vollständige Fällung
Glykogen	35,5%	55%
Lösliches Glykogen	44	50
Erythrodextrin	44	90
Achroodextrin	65	90

Bei der Einwirkung von Fermenten ist die Isolierung des Erythrodextrins schwerer, weil sich die Hydrolyse zu rasch vollzieht. Es tritt bald Distropodextrin auf, und auch nach 15tägiger Einwirkung von Speichel oder Pankreassaft bleibt dieses Dextrin zurück, welches bei einer Alkoholkonzentration von 64—66% auszufallen beginnt, während die saccharificierbaren Achroodextrine bei 45—64% Alkoholgehalt gefällt werden.

β-Glykogendextrin.[4])

Entsteht aus Glykogen bei längerer Einwirkung (10—15 Monate) von 1—2proz. Kalilauge in der Kälte, bei kürzerer Einwirkung (10—15 Tage) bei 50—60°. Weißer Niederschlag, welcher beim Trocknen gummiartig wird.

Gibt in neutraler oder schwach saurer Lösung mit Jod eine rote Färbung. Mit Kali versetzt, hält es Kupferoxyd in Lösung und gibt beim Erhitzen keinen Niederschlag noch Reduktion. Mit Salzsäure gekocht, verwandelt sie sich in eine Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz. Die Lösung diffundiert nicht durch Pergamentpapier. Aus wässeriger Lösung wird nur dann vollständig gefällt, wenn die Flüssigkeit wenigstens 81 Volumproz. Alkohol enthält. Die wässerigen Lösungen sind wasserklar in durchfallendem Licht, bei auffallendem Licht leicht bläulich. $[\alpha]_D = +195°$. Ist wahrscheinlich identisch mit Kühnes[5]) Glykogendextrin, welches er durch Behandeln von Glykogen mit hydrolysierenden Mitteln erhielt, wobei die Einwirkung unterbrochen wurde, sobald das milchige Aussehen der Lösung verschwunden war. Nasse erhielt auch eine ähnliche Substanz durch 3—4 minutiges Kochen von Glykogen mit verdünnter Schwefelsäure[6]).

Honigdextrine.[7])

Aus Coniferenhonig dargestellte Präparate hatten nach der Molekulargewichtsbestimmung $(C_6H_{10}O_5)_3$ Zusammensetzung, wobei die Gefrierpunkterniedrigung der Aschenbestandteile auch ermittelt und berücksichtigt worden ist[8]).

---

1) Musculus u. v. Mering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 413 [1878]; **4**, 93 [1880].
2) J. Seegen, Archiv f. d. ges. Physiol. **19**, 106 [1879].
3) M. Chr. Tebb, Journ. of Physiol. **22**, 423 [1898].
4) M. v. Vintschgau u. M. J. Dietlen, Archiv f. d. ges. Physiol. **17**, 154—164 [1878].
5) W. Kühne, Lehrbuch der physiologischen Chemie. 1864. S. 63, 64.
6) O. Nasse, De matereis amylaceis num in sanguine inveniantur disquisitio. Halis 1866.
7) O. Hänle, Die Chemie des Honigs. Straßburg 1892; Jahresber. d. Chemie **1883/84**, 590. — W. Mader, Archiv f. Hyg. **10**, 436 [1890]. — O. Künnmann u. A. Hilger, Forschungsber. über Lebensmittel **3**, 211 [1896]. — K. Amthor, Vierteljahrsschr. f. Nahr.- u. Genußm. **2**, 409 [1887]. — E. Beckmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 203 [1896]; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 1065 [1901]. — E. Burkhardt, Inaug.-Diss. Erlangen 1897. — J. Mohnheim, Inaug.-Diss. Erlangen 1899. — A. Müller, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 1068 [1901]. — O. Hänle u. A. Scholz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 1027 [1903].
8) H. Barschall, Arbeiten d. Kaiserl. Gesundheitsamtes **28**, 405 [1908].

Vorkommen: Im Honig[1]), wo sie in vielen Fällen die Rechtsdrehung desselben verursachen. C. A. Browne[2]) gibt den Dextringehalt einer großen Anzahl von verschiedenen Honigen an, welche mit den Namen einer bestimmten Pflanze bezeichnet worden sind. Eine solche Zusammenstellung hat in mancher Hinsicht nur einen nominellen Wert, da keiner der Honige ausschließlich aus dem Nektar einer und derselben Blütenart stammte. Aber auch mit dieser Einschränkung zeigten sich die wichtigsten Unterschiede immer genügend scharf. Für linksdrehende Honige schwankt der Dextringehalt zwischen 0,04 und 7,58%, für rechtsdrehende zwischen 6,02 und 12,95%. Die Dextringehalte verschiedener Autoren sind wegen den verschiedenen benützten Bestimmungsmethoden nicht vergleichbar.

Die in den Honigen gefundenen Dextrine stammen augenscheinlich nicht aus dem Blütennektar, sondern sind seitens der Bienen wahrscheinlich aus anderen Quellen gewonnen, wie z. B. aus gummiartigen Ausscheidungen junger Knospen oder Rindenwunden der Sträucher und Bäume. Der Saft der Blätter wird, noch bevor er von den Bienen gesammelt wird, durch physiologische Wirkungen verschiedener Bakterien sowie Blattläuse, Aphiden usw. verändert, wobei die dextrinartigen Produkte anwachsen. Damit steht im Zusammenhang das sporadische Auftreten anomaler Honige mit hohem Dextringehalt, speziell in trocknen Sommern. Honige der Linde, Eiche, Pappel, Hickory usw. scheinen besonders der Verunreinigung mit Honigtau bzw. Vermehrung des Dextringehaltes ausgesetzt zu sein[7]). Vielleicht rührt der Dextringehalt mancher Honige daher, daß die Bienen im Herbst mit Vorliebe die süße Würze der Bierbrauerei aufsuchen (?)[3]).

Darstellung (nach Raumer)[2]): Der in 10proz. Lösung vergorene Honig wird nach dem Filtrieren bis zum dünnen Sirup eingedampft und in Alkohol gegossen, der entstehende Niederschlag wiederholt mit Alkohol durchgearbeitet, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Masse wird gereinigt durch Lösen in wenig Wasser, Behandlung mit Tierkohle und abermaliges Fällen mit Alkohol, Waschen mit Äther und Trocknen im Wasserstoffstrom. — Nach Hilger[4]): Man kocht die wässerige Lösung des Honigs zuerst mit Tierkohle auf, dampft das Filtrat wieder zur früheren Honigkonsistenz ein, verflüssigt 100 g des Produktes durch Erwärmen und reibt mit 200 ccm Methylalkohol an. Nach 24 Stunden wird von den ausgeschiedenen Verunreinigungen (hauptsächlich phosphorsaurer und äpfelsaurer Kalk bzw. Magnesium und stickstoffhaltige Substanzen) abfiltriert und die Lösung unter Schütteln mit 750 ccm 96proz. Alkohols versetzt. Die Mutterlauge wird abgegossen und der Niederschlag in 15 ccm Wasser gelöst, mit 15 ccm Methylalkohol verdünnt und das Filtrat in ein Gemisch von 200 ccm Methylalkohol und 800 ccm Alkohol gegossen. Der flockige Niederschlag wird rasch abgesaugt und nochmals in derselben Weise behandelt und nach dem Waschen mit Alkohol unter vermindertem Druck getrocknet. Um die Asche möglichst zu entfernen, werden 5 g des gewonnenen Produktes in 1 l Methylalkohol gelöst, die Lösung mit 50 Tropfen Salzsäure (spez. Gew. 1,125) versetzt und sogleich 500 ccm Äther zugefügt, rasch abgesaugt und mit Alkohol säurefrei gewaschen. Die weitere Befreiung von den Aschenbestandteilen gelingt weder durch Dialyse[5]) noch durch Filtration durch eine Kollodiummembran[6]).

Bestimmung:[7]) Keine der Methoden ist zuverlässig und völlig genau. Durch Vergärung der Zuckerarten und Bestimmung der zurückbleibenden Dextrine werden falsche Resultate erhalten, infolge der teilweisen Vergärung der Honigdextrine. Die Methoden, die sich auf das Anwachsen des Reduktionsvermögens nach dem Erhitzen mit Salzsäure gründen, geben zu niedrige Werte infolge der teilweisen Zerstörung der Fructose. Durch Fällung mittels Alkohol und Wägen des Niederschlages ist in dem Dextrin immer noch Zucker eingeschlossen. Nach C. A. Browne wird die Bestimmung am besten ausgeführt, indem 8 g des Honigs in 4 ccm Wasser gelöst und mit Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt werden, wobei der Dextrin ausfällt. Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, in wenig Wasser gelöst, eingedampft und bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Bei größeren Niederschlagsmengen ist eine Trocknung unter vermindertem Druck bei 70° nötig. Der Rückstand wird

[1]) E. Raumer, Zeitschr. f. angew. Chemie **2**, 607 [1889]; **3**, 421 [1890]. — C. Amthor u. J. Stern, Zeitschr. f. angew. Chemie **2**, 575 [1889].

[2]) C. A. Browne, Bulletins No. 110 des Bureaus of Chemistry des Departments of Agricultur der Vereinigten Staaten, 14. März 1908; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 763 [1908].

[3]) C. Amthor u. J. Stern, Zeitschr. f. angew. Chemie **2**, 575 [1889].

[4]) A. Hilger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **8**, 110 [1904].

[5]) Monheim, Diss. Erlangen 1899. S. 24.

[6]) H. Barschall, Arbeiten d. Kaiserl. Gesundheitsamtes **28**, 412 [1908].

[7]) C. A. Browne, Bulletins No. 110 des Bureaus of Chemistry des Departments of Agricultur der Vereinigten Staaten 14. März 1908; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 763 [1908].

in Wasser gelöst und die Reduktion vor und nach einer Säurehydrolyse bestimmt. Der Gesamtniederschlag, vermindert um den Invertzucker und den Zucker, gibt den Gehalt an Dextrin an. Dabei wird die geringe Eigenreduktion des Dextrins vernachlässigt.

Physiologische Eigenschaften: Wird selbst von Weinhefen leicht assimiliert und durch Bierhefen kräftig vergoren[1]). Preßhefe vergärt leichter, Bierhefe weniger, Weinhefe kaum oder nach längerem Einwirken[2]). Sie gehören noch immerhin zu den schwer vergärbaren Substanzen.

Als Beispiel soll das Verhalten der vier untenerwähnten Dextrine gegen verschiedene Hefen tabellarisch zusammengestellt werden[3]), wobei 0 keine, 1 geringe, 2 mäßige, 3 starke Gärung bedeutet.

Bezeichnung der Hefen	Alter der Stichkultur	$[\alpha]_D$ des Dextrins +157	+131,28	+125,29	+119,90
1. Saccharomyceten:					
A. Reinkulturen — Untergärige					
Hefe Frohberg	6	0	3	3	3
Hefe Saaz	8	0	3	3	3
Stamm 2	8	0	3	3	3
Stamm 7	8	0	3	3	3
A. Reinkulturen — Obergärige					
25/III	7	0	3	3	3
Rio	7	0	3	2	3
170/IV	12	0	3	2	3
S. cerevisiae I. (Hansen)	6	0	3	3	3
Hefe Logos (van Laer)	8	2 (?)	3	3	3
B. Wilde Hefen					
Wilde Hefe Nr. 1 (Will)	8	0	3	3	3
Wilde Hefe Nr. 2 (Will)	8	0	3	3	3
S. ellipsoideus I (Hansen)	8	0	3	3	3
S. ellipsoideus II (Hansen)	9	0	3	2	3
S. pasteurianus I (Hansen)	7	0	3	2	3
S. pasteurianus II (Hansen)	9	0	3	3	3
S. pasteurianus III (Hansen)	6	0	3	3	3
S. apiculatus	16	0	0	0	0
S. Ludwigii (Hansen)	8	0	1	1	1
S. anomalus (Hansen)	6	0	1	1	1
2. Schizosaccharomyceten:					
Schizosaccharomyces Pombe	10	0	3	3	3
Schizocaccharomyces octosporus	10	0	3	2	3
3. Hefereinkulturen aus dem Institut für Gärungsgewerbe Berlin:					
Nr. 97 Untergärige Brauereihefe	9	0	3	3	3
Nr. 429 Hefe Logos	9	0	3	3	3
Nr. 487 Rasse V Preßhefe	9	0	3	3	3
Nr. 574 Rasse VI Preßhefe	9	0	3	3	3
Nr. 637 Rasse VIII Preßhefe	9	0	3	3	3
Nr. 578 Weinhefe	9	0	3	3	3
4. Hefereinkulturen aus der Hefereinzuchtstation in Geisenheim.					
Weinhefen					
Steinberg 1892	10	0	1	0	1
Steinberg 1893	10	0	1	0	0
Assmannshausen	10	0	2	0	2
Zeltingen	10	0	1	0	1
Forst	10	0	1	0	1
Johannisberger Silber 1893	10	0	1	1	1
Oppenheimer Kunz	10	0	1	0	1
Winimingen	10	0	1	0	1
Bordeaux	10	0	1	0	0
Laureiro	10	0	1	1	1

[1]) J. König u. P. Hörmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 113 [1907]. — Barth, Pharmaz. Centralhalle **26**, 87 [1885].

[2]) E. Raumer, Zeitschr. f. angew. Chemie **3**, 421 [1890].

[3]) A. Hilger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **8**, 123 [1904].

J. König und P. Hörmann[1]) fanden nach 7tägiger Einwirkung auf ein Präparat $[\alpha]_D = +117°$ mit Torula pulcherrima eine Vergärung bzw. Assimilation von 16,77%, mit Saccharomyces Marxianus 12,96%, Jopenbierhefe 45,71%, Saccharomyces cerevisiae 53,73%, Schizosaccharomyces Pombe 77,43%, Sachsia 49,05, Monilia variabilis 79,60%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die verschiedenen Honige liefern nach der oben angeführten Darstellungsmethode Dextrine, die untereinander abweichen, aber bei demselben Honige immer übereinstimmen und dieselben physikalischen Konstanten zeigen.

Reinweißes Pulver. In Wasser äußerst leicht, in Methylalkohol schwerer, aber vollkommen löslich. Löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in abs. Alkohol und in Äther. Schmeckt wenig süß, ist äußerst hygroskopisch. Zum Trocknen ist längeres Erhitzen im Wasserstoffstrom erforderlich. Enthält etwa 2,5% Asche. $[\alpha]_D$ wechselt je nach der Honigsorte zwischen $+119°$ bis $+157°$, ist aber bei demselben Honig konstant. Ein Produkt mit $[\alpha]_D = 157°$ verhielt sich bei der Säurehydrolyse wie folgt. 1 g lieferte bei der Hydrolyse mit 10 proz. Salzsäure nach 1 Stunde im Wasserbade 0,8716 g, mit 5 proz. Salzsäure 0,9080 g d-Glucose. 0,5 proz. Schwefelsäure bildete nach 2 Stunden 0,55 g Glucose. Essigsäure ist nicht imstande zu spalten, 0,5 proz. Oxalsäure unter Druck während 2 Stunden auch nicht. Erst 2 proz. Oxalsäure hydrolysiert langsam unter Druck.

Die anderen Honigdextrine zeigen manche Unterschiede auch bei der Säurehydrolyse, indem dieselbe rascher erfolgt. Über die Eigenschaften einiger Honigdextrine gibt die folgende Tabelle eine Übersicht.

Herkunft und Jahrgang des Honigs	$[\alpha]_D$ des Honigs	$[\alpha]_D$ des Dextrins	1 g liefert bei der Inversion d-Glucose nach der Drehung	nach dem Reduktionswert
Baden, Kinzigtal (1902)	+16,87	+157,00	0,8716	0,8720
Baden, Murgtal (1903)	+ 7,90	+131,28	0,8297	0,9080
Oberelsaß (1903)	+12,07	+125,59	0,7144	0,8362
Wasserburg am Bodensee (1903) .	+ 8,50	+119,90	0,6920	0,8249

Bei der Destillation mit Salzsäure bilden sich keine mit Sicherheit nachweisbaren Furfurolmengen. Bilden keine Osazone oder nur spärlich nach längerem Erhitzen; reduzieren Fehlingsche Lösung nicht beim ersten Aufkochen, sondern nur nach weiterem Erhitzen. Barfoeds Reagens wird auch nach längerem Kochen nicht reduziert. Andere Produkte reduzieren wieder schwach[2]). Ein Präparat $[\alpha]_D = +117°$ wird durch Benzolsulfochlorid stärker esterifiziert als die übrigen Dextrine[3]). Auf Zusatz von Barytwasser und Methylalkohol treten nur leichte Fällungen auf, während die höher molekularen Dextrine des Stärkesirups starke Niederschläge geben[4]).

Derivate: Benzolsulfosäureester. Durch Behandeln von 2 g Dextrin mit 100 ccm 10 proz. Natronlauge und 15 ccm Benzolsulfochlorid in der Kälte. Körnige Masse, welche sich nicht umlösen, sondern nur umfällen läßt (Aceton + angesäuertes Wasser). Enthält 13,61% Schwefel[5]).

Dextrin aus Milch.

Béchamp[6]) isolierte aus Milch mittels Bleiessig eine mit Alkohol fällbare Substanz, welche die Eigenschaften eines Dextrins besitzt. Sie reduziert Fehlingsche Lösung, aber nicht gleich beim ersten Aufkochen und ist rechtsdrehend. Die Anwesenheit dieses Dextrins ist bei der polarimetrischen Bestimmung des Milchzuckers in Milch störend. Die Präparate aus Frauenmilch und Kuhmilch sind verschieden.

[1]) J. König u. P. Hörmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 122 [1907].
[2]) E. Baumann, Zeitschr. f. angew. Chemie **3**, 421 [1890].
[3]) J. König u. P. Hörmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 113 [1907]. — — Barth, Pharmaz. Centralhalle **26**, 87 [1885].
[4]) Beckmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 263 [1896].
[5]) J. König u. P. Hörmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 119 [1907].
[6]) Béchamp, Bulletin de la Soc. chim. [3] **6**, 82, 213 [1891].

Dextrine im Harne.[1])

E. Reichard[2]) wies Dextrin im diabetischen Harn nach. Größere Mengen des Harnes werden bis zum Sirup eingedampft. Nach Zusatz von Kali und Alkohol scheidet sich die Kaliumverbindung des Dextrins aus, welche in Essigsäure gelöst, dann das Dextrin mit Alkohol gefällt wird. Weißes, geschmackloses Pulver; reduziert langsam Fehlingsche Lösung, färbt sich mit Jod braunrot und gibt bei der Säurehydrolyse Zucker. Gibt keine Pentosenreaktion. Vergärt mit gewöhnlicher Hefe nicht direkt. Beim Vergären des zuckerhaltigen Harnes geht es in unbekannter Weise größtenteils verloren. Alfthan isolierte die Dextrine mit Hilfe der wasserunlöslichen Benzoylderivate. Mit Ausschluß der d-Glucose und der Pentosen sind diese im Vergleich zum normalen Harne bei Diabetes bedeutend vermehrt. Sie treten anscheinend in mittelschweren und schweren Diabetesformen reichlicher auf als in leichten Fällen. Vielleicht spielen sie beim Zustandekommen des Koma eine gewisse Rolle. Die Benzoylderivate enthalten immer stickstoffhaltige Substanzen. Vielleicht stehen diese Dextrine dem Tiergummi nahe (s. dort).

Dextrine aus Glucose.

A. Dextrin von Musculus.

$C_{18}H_{28}O_{14} \cdot H_2O$ (?).

Darstellung: [3]) Geschmolzene d-Glucose wird in 4—5 Portionen in $1^1/_2$ T. konz. Schwefelsäure so zugefügt, daß die Temperatur auf 60° steigt. Nach der Behandlung mit 30 T. abs. Alkohol wird das Filtrat 8 Tage stehen gelassen, wobei die Alkoholverbindung des Dextrins ausfällt. Ausbeute etwa 30%.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Diastase und den Pankreassaft nicht gespalten, wird durch Hefe nicht vergoren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das alkoholhaltige Präparat ist ein weißes, amorphes, hygroskopisches, nicht zerfließliches Pulver. Der Alkohol entweicht bei 110° oder beim Kochen mit Wasser, und es bleibt ein sehr hygroskopisches, zerfließliches Pulver. Das Hydrat ist sehr leicht löslich in Wasser, schmeckt fade süßlich, wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt, durch Jod wird nicht gefärbt und reduziert Fehlingsche Lösung: 32% der Glucose. $[\alpha]_D = +131 - 134°$. Wird nach mehrstündigem Kochen mit 4 proz. Schwefelsäure in d-Glucose gespalten.

B. Dextrin von Grimaux und Lefèvre.[4])

Zusammensetzung annähernd $3 (C_6H_{10}O_5) + H_2O$.

Darstellung: d-Glucose wird in 8 T. Salzsäure (spez. Gew. 1,026) gelöst, die Lösung unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand 5—6 mal in Wasser gelöst und mit Alkohol von 90° gefällt.

Physiologische Eigenschaften: Durch Malzauszug wird nicht verändert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Reduktionskraft und das Drehungsvermögen variiert mit der Anzahl der Fällungen. Ein Produkt, wie oben angegeben bereitet, zeigte $[\alpha]_j = +100°$ und Reduktion 21,9% der d-Glucose, nach Vergärung des anhaftenden Zuckers $[\alpha]_j = +97,48°$, R = 17,8%. Wird durch Jod nicht gefärbt. Geht nach 20 stündigem Kochen mit 50 facher Menge 2 proz. Schwefelsäure in d-Glucose über.

---

[1]) Zusammenfassende Monographie: K. v. Alfthan, Über dextrinartige Substanzen im diabetischen Harn. Helsingfors 1904; Inaug.-Diss. Helsingfors 1900; Deutsche med. Wochenschr. **26**, 499 [1900].

[2]) E. Reichard, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **14**, 45 [1875]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1875**, 60.

[3]) F. Musculus u. A. Meyer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **92**, 528 [1881]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **35**, 368 [1881]. — F. Musculus, Bulletin de la Soc. chim. [2] **18**, 66 [1872].

[4]) E. Grimaux u. L. Lefèvre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 146 [1886].

C. Dextrin von Ost.[1]) Glucosin.

Bildet wahrscheinlich einen wesentlichen Bestandteil des Gallisins, welche im Traubenzucker des Handels vorkommt.

Darstellung: 100 g Glucose werden in 400 ccm Salzsäure von 1,17 spez. Gew. kalt gelöst und die Lösung in dünnen Schichten über Ätzkalk verdunsten gelassen. Nach mehreren Wochen wird der braun gefärbte sirupöse Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt und sobald die Salzsäure entfernt ist, mit heißem Alkohol extrahiert, bis kein Zucker mehr durch die Osazonprobe nachzuweisen ist. Nun beginnt eine Fraktionierung mit Alkohol. Durch Auflösen von Stärke in konz. Salzsäure[2]), 1,17 spez. Gew., entsteht dasselbe Produkt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nicht zerfließliches, amorphes Pulver. Das bei 130° getrocknete Präparat gab: $[\alpha]_D = +123,8°$, Reduktionsvermögen 11,3% der $R_{Maltose}$. Gibt bei der Hydrolyse 93,5% d-Glucose.

D. Dextrine von Hönig und Schubert.[3])

Entstehen bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Traubenzucker. Mit Zunahme der bei der Reaktion herrschenden Temperatur von 5—35° nimmt das Drehungsvermögen der Produkte von $[\alpha]_j = +88,33°$ bis $+138,64°$ zu, wobei das Kupferreduktionsvermögen fortwährend abnimmt. Sie geben mit Jod keine Reaktionen und werden durch Diastase nicht verändert.

Dextrin aus Galaktose.[4])

Ein Präparat aus Galaktose, genau so dargestellt wie das entsprechende aus d-Glucose mittels Salzsäure und Vergärung des anhaftenden Zuckers, zeigte $[\alpha]_j = +80°$ und R = 10% der d-Glucose.

Kohlenhydrate der Inulingruppe.

Zu dieser Gruppe gehören mehrere einander nahe verwandte und nicht genügend charakterisierte Kohlenhydrate, welche als Reservestoffe unterirdischer Speicherorgane, aber auch in oberirdischen Teilen der Pflanzen recht verbreitet sind. Sie sind mehr oder weniger löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und geben bei der Hydrolyse entweder nur Fructose oder ein Gemisch von Fructose und Glucose.

Inulin.[5])

Mol.-Gewicht 990,50.
Zusammensetzung: 43,62% C, 6,31% H.

Bei 130° getrocknet[6])[7]) $6(C_6H_{10}O_5) \cdot H_2O$.

Nimmt an der Luft $6H_2O$ auf[6]), nach Bechamp: $C_6H_{10}O_5$ (Mol.-Gew. 162,08). Nach der Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult $2(C_{36}H_{62}O_{31})$[8]), nach Tanret $5 \times 6(C_6H_{10}O_5) \cdot H_2O$.

Nach A. L. Dean[9]) ist Inulin keine einzige wohl definierte Verbindung, sondern bedeutet eine ganze Reihe von Körpern, die voneinander wenig unterscheiden. — Die Löslichkeit und die spezifische Drehung dieser Substanzen variieren nicht immer in gleicher Weise. — Nach ihm soll der Name Inulin ein Kohlenhydratgemisch bezeichnen, das durch

---

[1]) H. Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1507 [1895].
[2]) Effront, Moniteur Scientifique [4] **1**, 538 [1887].
[3]) M. Hönig u. St. Schubert, Monatshefte f. Chemie **7**, 474 [1886].
[4]) E. Grimaux u. L. Lefèvre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 149 [1886].
[5]) Thomson, Système de Chimie **8**, 82.
[6]) C. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 514 [1893]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 200 [1893].
[7]) H. Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 145 [1880].
[8]) H. T. Brown u. G. Harris Morris, Chem. News **59**, 296 [1889].
[9]) A. L. Dean, Amer. Chem. Journ. **32**, 69 [1904].

kalten 60proz. Alkohol leicht gefällt wird und $[\alpha]_D = -33$ bis $-40°$ besitzt. Dem unbestimmten Gemisch von geringerem Drehungsvermögen und größerer Löslichkeit schlägt er den Namen Lävulingemisch vor.

Vorkommen: Hat beschränkte Verbreitung bei Algen[1]): im Zellsaft einiger Chlorophyceen [Botryophora occidentalis (Harv.) J. G. Ag., Acetabularia crenulata Lam. und mediterranea Lam., Polyphysa peniculus (R. Br.) Ag]. Einzelne Phanerogamenfamilien sind sehr reich an Inulin (Compositae, Campanulaceae, Lobeliaceae, Goodeniaceae, Violaceae[2]), auch manche Monokotyledonen)[3]), wo letzteres als charakteristischer Reservestoff[4]) in den unterirdischen Organen, manchmal auch in den Blütenköpfchen[5]) vorkommt, niemals aber in den Samen. Bei holzigen Kompositen wurde vielfach Inulin im Stamme gefunden[6]); auch im Drosophyllum lusitanicum[7]).

Entdeckt im Rhizom von Inula Helenium[8]), später im Pyrethrum[9]) in den Dahliaknollen[10]) und in Helianthus tuberosus[11]) aufgefunden. Pyrethrum enthält 57,7%, Inula 44%, im Frühjahr 19%, Arnicawurzel 9,7%, Taraxacumwurzel im Oktober 24%, im März 1,74[12]). Viel Inulin ist vorhanden in Helianthus tuberosus[13]), macrophyllus[14]) und in Arctium lappa[15]) (20—50%). Dahliaknollen enthalten 9,2—13,4%[16]), Cichorienwurzel 7,5—11,3%[16]).

Bildung: In den Pflanzen bildet sich Inulin höchstwahrscheinlich aus niedrigeren Zuckerarten. Der assimilierte Zucker scheint teilweise schon im Sproß zu Inulin kondensiert zu werden und das fertige Inulin in das Rhizom abzufließen[17]). Junge Dahlia- und Helianthusknollen enthalten viel Fructose[18]), Lävinulin und Inuloid[19]), woraus zu vermuten ist, daß das Inulin vielleicht aus diesen Ausgangssubstanzen entsteht. H. Fischer beobachtete, daß der zuckerreiche Preßsaft von halbentwickelten Knollen von Solanum tuberosum nach längerem Stehen seinen Zuckergehalt verliert und vielleicht zur Inulinbildung verbraucht wird[20]).

Darstellung: Die im Herbst gesammelten zerriebenen Knollen (aus Dahlien) werden mit dem gleichen Volumen Wasser unter Zusatz von Calciumcarbonat gekocht, bis die Auszüge mit Alkohol Fällung geben. Die filtrierten Lösungen scheiden in Kältemischung einen Niederschlag ab, welcher wiederholt in heißem Wasser gelöst und ausfrieren gelassen wird. Endlich wird das Inulin mit Alkohol behandelt. Oft empfiehlt sich eine Vorbehandlung mit Bleiessig, wobei

---

[1]) C. v. Nägeli, Sitzungsber. d. bayer. Akad. **1** [1862]. — Cramer, Denkschrift d. Schweiz. naturf. Gesellschaft **30**, 16 [1887].

[2]) Kraus, Sitzungsber. d. Naturf.-Gesellschaft Halle 25. Januar 1879. — Beauvisage, Justs botan. Jahresbericht **1**, 47 [1888].

[3]) E. Ehrhardt, Justs botan. Jahresber. **1**, 392 [1894]. — H. Fischer, Cohns Beiträge z. Biol. **8**, 87 [1898]. — S. Dickstein, Justs botan. Jahresber. **1875**, 828.

[4]) K. Prantl, Das Inulin [1870]. — Dragendorff, Material zu einer Monographie des Inulins [1870]. — G. Kraus, Botan. Ztg. **33**, 171 [1875]; **35**, 329 [1877]. — Sachsse, Chemie u. Physiologie d. Farbstoffe, Kohlenhydrate u. Proteinsubstanzen, Leipzig 1877, S. 125.

[5]) Pistone, Justs botan. Jahresber. **1**, 114 [1883]. — L. Daniel, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [9] **1**, 182 [1889]; Annales des Sc. natur. [7] **11**, 17 [1890]; Naturwissenschaftl. Rundschau **4**, 415 [1889].

[6]) H. Fischer, Cohns Beiträge z. Biol. **8**, 89 [1898]. — G. Kraus, Botan. Ztg. **35**, 333 [1877].

[7]) Penzig, Untersuchungen über Drosophyllum. Diss. Breslau 1877.

[8]) V. Rose, Gehlens Neues allgem. Journ. d. Chemie **3**, 217 [1804].

[9]) Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [2] **8**, 101 [1818]. — C. J. Koene, Annales de Chim. et de Phys. [2] **59**, 327 [1835].

[10]) Payen, Journ. de Pharm. et de Chim. **9** [1823]; Schweiggers Journal **39**, 338 [1823].

[11]) H. Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **25**, 358 [1824].

[12]) Dragendorff, Material zu einer Monographie des Inulins [1870].

[13]) J. König, Zusammensetzung der menschlichen Nahrungsmittel, 3. Aufl. 1896, S. 661. — G. Meyer, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 355 [1896]. — Behrend, Wolfs u. Grotowsky, Journ. f. Landwirtschaft **52**, 127 [1904].

[14]) J. Kocks, Zeitschr. f. Spiritusind. **32**, 161 [1909].

[15]) O. Kellner, Landw. Versuchsstationen **30**, 42 [1881].

[16]) S. Stein, Chem.-Ztg. **32**, 426 [1908].

[17]) H. Vöchting, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. **34**, 705 [1894]. — H. Fischer, Cohns Beiträge z. Biol. **8**, 92 [1898].

[18]) Dragendorff, Material zu einer Monographie des Inulins [1870]. — Dubrunfaut, Jahresber. d. Chemie **1867**, 768. — Ville u. Joulie, Bulletin de la Soc. chim. [2] **7**, 262 [1867].

[19]) Popp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 190 [1870].

[20]) H. Fischer, Cohns Beiträge z. Biol. **8**, 92 [1892].

die schleimigen Produkte entfernt werden[1]). Zur Befreiung der sie begleitenden Kohlenhydrate (Pseudoinulin, Inulenin), mit welchen die älteren Präparate verunreinigt waren, setzt man zur Lösung einen Überschuß von heißer gesättigter Barytlösung, wobei die Hauptmenge des Inulins als Barytverbindung ausfällt. Aus den Mutterlaugen können noch durch fraktionierte Fällung mit Alkohol weitere inulinhaltige Niederschläge erhalten werden. Die Niederschläge werden mit Kohlensäure zerlegt und aus den wässerigen Lösungen dann mit Alkohol das Inulin abgeschieden[2]).

Bestimmung: Eine genaue Methode steht noch nicht zur Verfügung. Man fällt das Inulin aus den wässerigen Auszügen mit Alkohol und bestimmt die Fructosemenge, welche bei der Hydrolyse mit Säuren aus dem Niederschlage entsteht[3]).

Physiologische Eigenschaften: Bakterien verarbeiten Inulin häufig. Viele Schimmelpilze, Aspergillus niger[4]), Hormodendron hordei usw., schlechter Monilia sitophila[5]) assimilieren Inulin, wobei als Endprodukt der Enzymwirkung Fructose erscheint. Wahrscheinlich viele andere Pilze, unter diesen Ustilago[6]), besitzen auch die Fähigkeit, Inulin zu spalten. Das Temperaturoptimum des inulinspaltenden Enzyms (Inulase) ist 55°. Die Wirkung ist am größten in einem Medium mit $^1/_{10000}$ n-Säure. Höhere Acidität oder Alkalinität sind schädlich, und $^1/_{100}$ n-Schwefelsäure oder Kalilauge hemmen gänzlich die Wirkung der Inulase[7]).

Bei höheren Pflanzen geschieht die Resorption auch durch die Wirkung der Inulase[8]), wobei Fructose entsteht und Intermediärprodukte mit Sicherheit nicht nachgewiesen worden sind. Vielleicht gehören dazu Lävulin[9]) und Inuloid (lösliches Inulin)[10]). Green konnte bei den Auflösungsvorgängen von Inulin in den Knollen von Helianthus tuberosus außer Zucker noch ein nicht reduzierendes Produkt beobachten, welches rhomboide oder längliche plattenförmige Krystalle oder zu Rosetten geordnete Nadeln bildet[8]).

Bei der künstlichen Entleerung der Rhyzomstücke von Rudbeckia digitata, welche Inulin neben Stärke enthält, verschwindet zuerst das Inulin[11]). Das in den Blütenköpfchen der Compositen sich befindende Inulin wird gänzlich zur Entwicklung des Ovariums und des Embryos verbraucht[12]).

Durch gewöhnliche Hefe wird Inulin nicht oder nur unter besonders günstigen Umständen und nur in Gegenwart gewisser Nährstoffe vergoren. Viele Oberhefen vergären Inulin, manche sogar leicht[13]). Einige Bakterien, z. B. Bacillus Orthobutyricus[14]), bewirken auch Gärung. Clostridium Pasteurianum[15]), sowie andere nicht näher bekannte Spaltpilze[16]) liefern Buttersäure. Die Milchsäurebildner der Gruppe 2 wirken auch ein[17]). Einige Schimmelpilze können auch Inulin vergären, z. B. Aspergillus niger[18]), Amylomyces α, β, γ und μ[19]), Monilia sitophila[20]) usw.

Auszüge von lebenden und getrockneten Kreuzspinnen, aus in Alkohol aufbewahrten Skorpionen, aus lebenden Maikäfern, Kellerasseln, Askariden besitzen eine meist schwache

---

[1]) H. Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 147 [1880].
[2]) C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 201 [1893].
[3]) Dragendorff, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1872**, 929.
[4]) E. Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 826, 1143 [1893]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. [9] **5**, 481, 653 [1893]. — H. Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 1143 [1893]. — A. L. Dean, Botanical Gazzett **35**, 24 [1903].
[5]) F. A. F. C. Went, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **7**, II, 544 [1901].
[6]) Grüß, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **20**, 213 [1902].
[7]) A. L. Dean, Botanical Gazette **35**, 24—35 [1903].
[8]) R. Green, Annals of Botany **1**, 223 [1888].
[9]) Joulie, Bulletin de la Soc. chim. **7**, 262 [1892].
[10]) Popp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **46**, 190 [1870].
[11]) K. Puriewitsch, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 207 [1896]; Jahrb. f. wissensch. Botanik **31**, 1 [1898].
[12]) L. Daniel, Naturwissenschaftl. Rundschau **4**, 415 [1889].
[13]) P. Lindner, Wochenschr. f. Brauerei **17**, 713 [1901].
[14]) Grünbert, Chem.-Ztg. **17**, Ref. 109 [1893].
[15]) S. Winogradski, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **9**, II, 43 [1902].
[16]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 45 [1878].
[17]) Henneberg, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **30**, 1065 [1901].
[18]) E. Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 826, 1143 [1893].
[19]) Collette u. Boidin, Bulletin de l'Assoc. des Chim. **15**, 743 [1896]. — Sitnikoff u. Rommel, Bulletin de l'Assoc. des Chim. **18**, 1049 [1897].
[20]) Went, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **7**, II, 544 [1901].

Enzymwirkung auf Inulin[1]). Im Pankreassaft von Helix Pomatia wurde ein Ferment nachgewiesen, welches Inulin zu Fruktose hystrolisiert[2]).

In das Blut injiziertes Inulin erscheint unverändert im Harn[3]). Nach intraperitonealer Einspritzung von 2,8 bzw. 2,2 g an Kaninchen konnten 2,2 bzw. 1,43 g wieder aufgefunden werden[4]). Liefert im Organismus Fructose, die von vielen Diabetikern gut vertragen wird[5]). Darum wurde es empfohlen als Nahrungsmittel für Säuglinge und Diabetiker. Für Schwindsüchtige, als Mittel gegen die Hyperacidität des Magensaftes soll es auch gebraucht werden[6]). Ist aber schwer verdaubar[7]). Im Magen der höheren Tiere erfolgt die Spaltung des Inulins durch die Salzsäure[2]).

Invertin und Amylase wirken nicht auf Inulin[8]). Ptyalin, Emulsin und Leberenzym auch nicht[9])[10]). Reiner, sowie mit Darmmaceration versetzter Pankreassaft von Hund zerlegt Inulin weder bei neutraler, noch bei saurer oder alkalischer Reaktion[2])[11])[12]). Nach Verabreichung von Inulin an Kaninchen wurde in 13 Fällen der Gehalt der Leber an Glykogen vermehrt gefunden, 6 Versuche gaben ein negatives Resultat[13]). Inulin ist ausschließlich pepsinbildend, ohne eine Spur von safttreibender Wirkung[14]). Bei Tieren, die 3 Monate mit Topinamburknollen gefüttert waren, fand sich im Pankreas, im Darm und in der Leber kein inulinspaltendes Enzym[12]). Längere Inulinfütterung verändert den Zucker des Blutes und das Glykogen der Leber nicht[15]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[16]) Stärkeähnliches, weißes Pulver. Aus wässerigen Lösungen Körner von 0,002—0,0005 mm, aus alkoholischen Lösungen scheidet sich in etwas größere Kügelchen[17]) (0,008 mm) ab, die nicht bemerkenswerte Wirkung auf polarisiertes Licht ausüben[18]). Doppeltbrechend[19]). Nach Bütschli[20]) soll sie auch wabige Struktur besitzen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem. Löslich in heißem verdünnten Alkohol[19]). 1 T. der wasserfreien Substanz löst sich bei 15° in 10 000 T. Wasser, in 3—4 T. kochenden Alkohols von 30—40°, in 55 T. kochenden Alkohols von 55°, in mehr als 2000 T. kochenden Alkohols von 60°. Die Lösungen sind klar, nicht opalisierend[19]). Löslich in Kupferoxydammoniak ohne Quellung[21]) und allmählich in Nickeloxydammoniak[22]). $[\alpha]_D = -38{,}8°$ (in 6,5 proz. wässeriger Lösung)[23]) unabhängig von der Konzentration und von der Temperatur.

---

[1]) R. Kobert u. W. Fischer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 116 [1903].

[2]) H. Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 116 [1910].

[3]) E. Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **11**, 367 [1895]. — Loew, Archiv f. d. ges. Physiol. **27**, 203 [1882]. — A. D. Komanos, Diss. Straßburg; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1876**, 180.

[4]) L. B. Mendel u. Ph. H. Mitchell, Amer. Journ. of Physiol. **14**, 239 [1905].

[5]) G. Teyxeira, Bollettino chimico farmaceutico **43**, 605 [1904]. — K. Miura, Zeitschr. f. Biol. **32**, 255 [1895]. — v. Mehring, Tageblatt d. 49. Naturf.-Versammlung in Hamburg 1876; Zeitschr. f. prakt. Med. Ref. 10, 40 [1876]. — A. Persid, Nuova Rivista chimico therapeutica **8** [1905]. — E. Külz, Beiträge z. Pathol. u. Therap. des Diabetes mellitus. Marburg 1874, S. 130.

[6]) S. Stein, Chem.-Ztg. **32**, 426 [1908].

[7]) W. Sandmeyer, Zeitschr. f. Biol. **31**, 12 [1894]. — K. Miura, Zeitschr. f. Biol. **32**, 255—265 [1895].

[8]) C. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 514 [1893].

[9]) E. Külz, Beiträge z. Pathol. u. Therap. des Diabetes mellitus. Marburg 1874, S. 130.

[10]) A. D. Komanos, Diss. Straßburg; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1876**, 180.

[11]) H. Bierry, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **59**, 256 [1905].

[12]) Bierry u. Portier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **52**, 423 [1900].

[13]) K. Miura, Zeitschr. f. Biol. **32**, 255—265 [1895].

[14]) Fr. R. Mark-Schnorf, Archiv f. d. ges. Physiol. **85**, 143—148 [1901].

[15]) A. Richaud, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **52**, 416 [1900].

[16]) Ältere Untersuchungen: Funcke, Annales de Chimie **76**, 98 [1815]. — H. Gaultier de Claubry, Annales de Chimie **94**, 200 [1815]. — E. A. Parnell, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 213 [1841]. — J. H. Crookewit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 184 [1843]. — A. Woskressensky, Journ. f. prakt. Chemie **37**, 309 [1846]. — Mulder, Physiologische Chemie **1844**, 226. — Meyen, Physiologie **2**, 281 [1838].

[17]) J. Sachs, Botan. Ztg. **22**, 77 [1864].

[18]) C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 227 [1893].

[19]) H. Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 147 [1880].

[20]) O. Bütschli, Verhandl. d. naturw.-med. Vereins zu Heidelberg **5**, 89 [1893]; Naturwissenschaftl. Rundschau **8**, 357 [1893].

[21]) Cramer, Journ. f. prakt. Chemie **73**, 1 [1857].

[22]) Schloßberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 21 [1858].

[23]) C. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 514 [1893].

$[\alpha]_D = -39{,}5^\circ$ (für die wasserfreie Substanz)[1]. Die Präparate aus verschiedenen Pflanzen zeigen dieselbe Drehung[2]. Schmelzp. der wasserfreien Substanz 178° unter Zersetzung[1], beim raschen Erhitzen 230—235°[3]. Dichte des bei 130° getrockneten Präparates 1,462—1,539, des Hydrates 1,361—1,478[1].

Molekulare Verbrennungswärme (für $C_{36}H_{62}O_{31}$) 4092,1 Cal.[4].

Sehr hygroskopisch. Hält lufttrocken 10—11% Wasser, welches unter vermindertem Druck über Schwefelsäure unvollständig entweicht[5].

Durch 40stündiges Erhitzen auf 100° erfolgt Hydrolyse[6], noch leichter bei 110 bis 120°[7]. Das Maximum der Fructose entsteht dabei nach 15—20 Minuten[8]. Beim Erhitzen für sich oder mit Glycerin von 120—180°, oder bei der Behandlung mit verdünnten Säuren gibt dextrinartige Körper. Bei niederer Temperatur entstehen schwerlösliche Derivate, bei höherer nur schwach linksdrehende und endlich rechtsdrehende, alkohollösliche Produkte[8]. Auf 154° erhitzt, sollte einen linksdrehenden gärungsfähigen Zucker und ein nicht krystallisierbares, nicht gärungsfähiges Produkt mit $[\alpha]_j = -30{,}3^\circ$ (vielleicht Inulosan?) geben[9]. Durch Natriumamalgam wird nicht angegriffen.

Gibt bei der Hydrolyse mit Säuren nach Tanret 12 T. d-Fructose auf etwa 1 T. d-Glucose[1], nach den älteren Autoren nur Fructose. Hydrolysierungswärme +36,7 Cal.[10]. Mit Mineralsäuren entstehen bei der Hydrolyse auch Reversionsprodukte, während Oxalsäure scheinbar ohne Bildung von dextrinartigen Zwischenprodukten spaltet[11]. Verdünnte Schwefelsäure sollte ein Gummi, Lävulin (?) geben[9]. Chlorsulfonsäure gibt leicht zersetzliche Fructosesulfonsäure[12].

10 g Inulin gaben nach 2stündigem Erhitzen mit 250 ccm bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigten Chloroforms auf 80° 1,3 g ω-Brommethylfurfurol[13]. Kaliumpermanganat in saurer Lösung erzeugt Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser[14]. Salpetersäure oxydiert zu Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure und Glykolsäure; Brom erzeugt Oxalsäure, wenig Bromoform und Glykolsäure[6]. Löslich in Kalilauge, daraus durch Säuren fällbar. In Barytwasser löslich, durch einen Überschuß auch aus Lösungen von 1 : 600 noch fällbar[1]. Inulinlösung löst in der Wärme Bleioxyd auf[15]. Die Lösung gibt mit neutralem oder basischem Bleiacetat keine Fällung, nur in Gegenwart von Ammoniak[16]. Mit Barywasser auf 180° erhitzt gibt Gärungsmilchsäure[6]. — Durch Jod wird nicht gefärbt. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung oder Goldchlorid[6].

Gibt mit Orcin und Salzsäure eine tief orangerote Färbung[17]. Wird durch basische Farbstoffe nicht angefärbt[18].

Derivate: Inulinnatrium[19] $C_{12}H_{19}O_{10}Na$ (Mol.-Gew. 346,15). Durch Fällen einer Lösung von Inulin in Natronlauge mit Alkohol. Die Kaliumverbindung enthält weit mehr Kalium, als die obige Formel verlangt.

Trinitroderivat $C_6H_4O_2(HNO_3)_3$ (Mol.-Gew. 297,09). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmilzt gegen 30° unter Gasentwicklung. $[\alpha]_j = +13{,}67^\circ$ in alkoholischer Lösung[20].

[1]) C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**. 227 [1893].
[2]) Lescoeur u. Morelle, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 216 [1879].
[3]) A. Béchamp, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 213 [1893].
[4]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1885]. — Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 291 [1892]. — Berthelot u. Vieille, Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 460 [1887].
[5]) H. Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 147 [1880].
[6]) H. Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 145 [1880].
[7]) Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 805 [1856]. — Crookewit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 184 [1843].
[8]) M. Hönig u. St. Schubert, Monatshefte f. Chemie **8**, 529 [1887].
[9]) A. Béchamp, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 212 [1893].
[10]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].
[11]) G. Düll, Chem.-Ztg. **19**, 166 [1895].
[12]) P. Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 1 [1879].
[13]) H. J. Fenton u. M. M. Gostling, Journ. Chem. Soc. **79**, 361 [1901].
[14]) L. Perdrix, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 645 [1900].
[15]) Mulder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **28**, 278 [1838].
[16]) Parnell, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 213 [1841].
[17]) J. R. Green, Annals of Botany **1**, 223 [1889]; Botan. Ztg. **47**, 620 [1889].
[18]) W. Suida, Monatshefte f. Chemie **25**, 1107 [1904].
[19]) T. Pfeiffer u. B. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 285 [1882].
[20]) A. Béchamp, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 214 [1893].

Barytverbindung[1]) $C_{36}H_{62}O_{31} \cdot 3\,BaO$ (Mol.-Gew. 1450,60). Entsteht beim Versetzen einer Inulinlösung mit Überschuß von Bariumhydroxyd.

Bleiverbindung $C_{24}H_{42}O_{21} \cdot 5\,PbO$, $C_{24}H_{42}O_{21} \cdot 3\,PbO$[2]), $C_{36}H_{62}O_{31} \cdot 7\,PbO$[1]). Entstehen bei Versetzen einer Inulinlösung mit Bleiacetat und Ammoniak.

Inulintriacetat[3]) $C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$. Durch $^1/_4$stündiges Kochen von 1 T. Inulin mit 1 T. Essigsäureanhydrid und 2 T. Eisessig. Amorphe, feste, hellgelbe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Ein Präparat aus Dahlia zeigte $[\alpha] = -20°$, eins aus Inula $-32°$.

Inulintetraacetat[3]) $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$. Bei $^1/_4$stündigem Kochen von 1 T. Inulin mit 2 T. Essigsäureanhydrid. Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in schwacher Essigsäure, in Alkohol, unlöslich in Äther. Bei derselben Behandlung sollen auch Pentaacetate entstehen.

Inulinhexaacetat[3]) $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$. Bei $^1/_2$stündigem Kochen von 1 T. Inulin aus Dahlien mit 3 T. Essigsäureanhydrid. Amorph, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. $[\alpha] = +35$ bis $55°$. Unter denselben Umständen sollte aus einer Abart Inulin ein Heptaacetat entstehen, was aber nicht wahrscheinlich ist[4]).

Tetraacetate eines Inulinanhydrids[3]) entstehen beim Erhitzen von Dahlien-Inulin mit 2—3 T. Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160°. Das eine Produkt ist in Wasser löslich, das andere nicht. Beide sind rechtsdrehend. Die unlösliche Masse gibt bei der Verseifung mit Alkali ein $C_{12}H_{16}O_8$-Harz, welches in Alkohol löslich und rechtsdrehend ist.

Pyroinulin[5]) $(C_6H_{10}O_5)$ (Mol.-Gew. 162,08). Bildet sich beim Erhitzen von Inulin auf 165°. Man löst die Masse in Wasser, fällt das unveränderte Inulin mit Alkohol und dampft das Filtrat ein. Gummiartige Masse; leicht löslich in kaltem Wasser und in 90 proz. Alkohol. Linksdrehend. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung.

Metinulin ist wahrscheinlich ein Gemisch von Hydrolysenprodukten des Inulins[6]).

Lävinulin[6]), welches beim Erhitzen von Inulin mit 4 T. Wasser auf 100° entsteht, ist gleichfalls ein undefinierbares Produkt.

Inuloid (lösliches Inulin).[7])

Mol.-Gewicht 180,10.

Über Schwefelsäure getrocknet $C_6H_{10}O_5H_2O$.

Das Hydratwasser entweicht bei 105°.

Vorkommen: In dem jüngeren Entwicklungsstadium der Knollen befindet es sich gelöst im Zellsafte.

Darstellung: Die vor der Reife gesammelten Knollen von Helianthus tuberosus oder der Dahlien werden zerrieben, ausgepreßt, der Saft mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, eingedampft und zur Entfernung der d-Glucose und Synanthrose mit Alkohol extrahiert. Der Rückstand ist Inuloid.

Physiologische Eigenschaften: Wird wahrscheinlich in der Pflanze in Inulin übergeführt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes amorphes Pulver. Viel leichter löslich als Inulin. 100 T. Wasser lösen bei 18—20° 1,895 g. Schmilzt gegen 130—135°. $[\alpha]$ in 2 proz. wässeriger Lösung $= -34{,}5°$ (bei 110° getrocknet). Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Leicht löslich in Kupferoxydammoniak und in basisch schwefelsaurer Kupferlösung, sowie in Chlorzinklösung. Mit Säuren wird in der Hitze rasch, durch Wasser langsam zu Fructose hydrolysiert. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Beim vorsichtigen Eintragen in kalte Schwefelsäure bildet sich Inuloidschwefelsäure. Gibt mit Barytwasser keinen Niederschlag. Wird mit neutralem Bleiacetat nicht gefällt.

Derivate: **Inuloidbarium** $C_6H_{10}O_5 \cdot BaO$ (Mol.-Gew. 315,45). Durch Fällen einer Lösung von Inuloid in Barytwasser mit Alkohol.

---

[1]) C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 234 [1893].

[2]) Parnell, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 213 [1841]. — Croockewit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 188 [1843].

[3]) Schützenberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 82 [1871]. — Ferrouillat u. Savigny, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **68**, 1571 [1869]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **12**, 209 [1869].

[4]) Lescoeur u. Morelle, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 216 [1879].

[5]) K. Prantl, Neues Repertorium d. Pharmazie **19**, 513, 577, 641 [1870]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1870**, 850.

[6]) Dragendorff, Russ. Zeitschr. f. Pharmazie **8**, 429, 501, 555, 599, 651 [1869].

[7]) O. Popp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 190 [1870].

Inuloidkupferoxyd $C_6H_{10}O_5 \cdot CuO$ (Mol.-Gew. 241,65). Beim Erwärmen einer Lösung von Inuloid in basisch schwefelsaurer Kupferlösung. Grünblaue Masse, welche durch Kochen mit Wasser in ihre Komponenten zerlegt wird.

Inuloidschwefelsäure. Durch vorsichtiges Auflösen von Inuloid in kalter konz. Schwefelsäure. Beim Verdünnen des Sirups mit alkoholhaltigem Wasser zerfällt sie in ihre Komponenten.

Pseudoinulin.[1])

Mol.-Gewicht 2611,30.

Zusammensetzung: 44,12% C, 6,22% H.

Bei 130° getrocknet: $C_{96}H_{162}O_{81}$.

Vorkommen: In den Knollen von Helianthus tuberosus und Inula Helenium.

Darstellung: Man dampft die Mutterlaugen nach der Abscheidung des Inulinbariums (s. Darstellung von Inulin) und löst den Rückstand in reinstem Barytwasser. Man versetzt diese Lösung mit starkem Barytwasser, bis ein Niederschlag entsteht (welcher sich in einem Überschuß des Barytwassers sich lösen würde), zerlegt diesen mit Kohlensäure und versetzt das Filtrat mit gleichen Mengen 95 proz. Alkohols. Aus 1 l Preßsaft von Helianthus tuberosus 0,6 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unregelmäßige, 0,002—0,0005 mm große Körner aus Wasser; größere Kügelchen aus Alkohol. Schmelzp. 175° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in verdünntem Alkohol. Bei 10—15° in 300—400 T. Wasser löslich, bei 22° in 90 T. Löslich in 6 T. heißen 60 proz. Alkohols, unlöslich in der Kälte in demselben. Leicht löslich in Alkalien und in Barytwasser. $[\alpha]_D = -32,2°$ in etwa 10 proz. wässeriger Lösung, nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren —85,6°, wobei Fructose und d-Glucose entstehen.

Calciumverbindung $2(C_{96}H_{162}O_{81}) \cdot CaO$ (Mol.-Gew. 3982,68). Beim Fällen der mit Kalk gesättigten Lösung mit Alkohol.

Bariumverbindung $C_{96}H_{126}O_{81} \cdot 8\,BaO$ (Mol.-Gew. 3838,26). Erhalten wie die Calciumverbindung. Mit einem Überschuß von Barytwasser entsteht $C_{96}H_{162}O_{81} \cdot 6\,BaO$ (Mol.-Gew. 3531,52).

Bleiverbindung $C_{96}H_{162}O_{81} \cdot 19\,PbO$ (Mol.-Gew. 6850,20). Fällung erhalten mit Ammoniak aus der Lösung in Bleiacetat.

Darstellung von Helianthenin, Inulenin und Synanthrin.[2])

Der Preßsaft von Helianthus tuberosus wird in der Wärme mit Bleiacetat gefällt, aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelsäure entfernt und ein großer Überschuß von konz. heißer Barytlösung zugesetzt. Es fällt ein dicker Niederschlag, welcher hauptsächlich Inulin enthält. Man zerlegt dann die durch fraktionierte Fällung des Filtrats mit Alkohol erhaltenen Niederschläge mit Kohlensäure und nimmt die linksdrehenden Fraktionen zur Darstellung der drei Produkte. Die Lösungen werden zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 84 proz. heißen Alkohol behandelt, wobei Helianthenin mit wenig Inulenin in Lösung geht und beim Erkalten sich ausscheidet. Man trennt die beiden mit kaltem 60 proz. Alkohol, wobei Helianthenin in Lösung geht und kann aus der Lösung mit 95 proz. Alkohol rein abgeschieden werden. In den ersten alkoholischen Mutterlaugen von 84 proz. Alkohol bleibt das Synanthrin und wird daraus beim Verdampfen der Lösung gewonnen. Zum Reinigen wird sie mit Barytwasser und Alkohol behandelt, bis sich das Drehungsvermögen nicht mehr vergrößert.

Helianthenin.[3])

Bei 120° getrocknet: $12(C_6H_{10}O_5) + 3\,H_2O$ oder $C_{72}H_{126}O_{63}$.

Vorkommen: In den Knollen von Helianthus tuberosus, Dahlia variabilis, Inula Helenium. Aus 1 l Preßsaft von Helianthus tuberosus können 14,4 g erhalten werden. Darstellung s. oben.

---

[1]) C. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 514; **117**, 50 [1893]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 202, 629 [1893].

[2]) C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 623 [1893].

[3]) C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 624 [1893].

Physiologische Eigenschaften: Durch Hefe wird schwach und unvollständig vergoren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kugelige Aggregate mikroskopischer Nadeln. Schmelzp. 176°. Löslich in 1 T. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, in 7,5 T. 60 proz., 28 T. 70 proz., 70 T. 74 proz., 144 T. 80 proz. und 300 T. 84 proz. Alkohols bei 22°. $[\alpha]_D = -23{,}5°$ in 10 proz. wässeriger Lösung; wird auf Zusatz von verdünnten Säuren wegen der Hydrolyse auf $-70{,}2°$ erhöht. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Die wässerige Lösung wird durch Barytwasser und Bleiessig nicht gefällt.

Derivate: Calciumverbindung $4(C_6H_{10}O_5) \cdot 2(CaO) \cdot H_2O$ (Mol.-Gew. 778, 52). Niederschlag erhalten durch Fällen einer mit Baryt gesättigten wässerigen Lösung von Helianthenin mit Alkohol oder Ammoniak.

Bariumverbindung $4(C_6H_{10}O_5) \cdot 2(BaO) \cdot H_2O$ (Mol.-Gew. 973,08). Entsteht wie die Bariumverbindung.

Bleiverbindung $12 \cdot (C_6H_{10}O_5) \cdot 17(PbO) \cdot 3(H_2O)$. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung mit Bleiacetat und Ammoniak.

Inulenin.[1])

Bei 120° getrocknet: $10(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ oder $C_{60}H_{104}O_{52}$.

Vorkommen: In den Knollen von Helianthus tuberosus, Helianthus annuus usw. Aus 1 l Preßsaft von Helianthus tuberosus erhält man 24 g. Darstellung s. oben.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallinisches Produkt aus feinen doppeltbrechenden Nadeln. Wasserfrei, löst sich in einigen Teilen heißen Wassers, krystallisiert aber unter Aufnahme von Wasser größtenteils wieder aus. Löslich in 9 T. 70 proz. siedenden Alkohols, unlöslich in kaltem 70 proz. Alkohol[2]). Löslich in 35 T. 30 proz. und 245 T. 50 proz. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. $[\alpha]_D = -29{,}6°$ in 6,6 proz. wässeriger Lösung; nach der Behandlung mit Säuren $-83{,}6°$. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Überschuß von Barytwasser erzeugt in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag.

Derivate: Calciumverbindung $C_{60}H_{104}O_{52} \cdot 5\,CaO$ (Mol.-Gew. 1937,28). Durch Fällen der Lösung in Kalkwasser mit Alkohol.

Bariumverbindung $C_{60}H_{104}O_{52} \cdot 5\,BaO$ (Mol.-Gew. 2423,68). Entsteht wie die Calciumverbindung.

Bleiverbindung $C_{60}H_{104}O_{52} \cdot 12\,PbO$. Durch Fällung der wässerigen Lösung mit Bleiacetat und Ammoniak.

Synanthrin.[3])

Mol.-Gewicht 522,43.

Bei 120° getrocknet: $4\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$.

Vorkommen: In den Knollen von Helianthus tuberosus, Dahlia variabilis, Inula Helenium usw. Aus 1 l Preßsaft von Helianthus tuberosus erhält man 122 g Synanthrin. Darstellung s. oben.

Physiologische Eigenschaften: Gärt auf Zusatz von Nährlösung leicht und vollständig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Schmelzp. 170°. Löst sich in jedem Verhältnis in Wasser, löslich in 10 T. Alkohol von 84% bei 22°. $[\alpha]_D = -17°$ in 8 proz. wässeriger Lösung. Bei der Säurehydrolyse oder durch Erhitzen mit Wasser auf 100° liefert Glucose und Fructose. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Die Substanz verhindert den Rohrzucker, mit siedendem Baryt Bariumsaccharat zu geben.

Calciumverbindung $4\,CaO + 8\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (Mol.-Gew. 1539,02). Niederschlag erhalten durch Sättigen einer wässerigen Lösung mit Kalk und Fällen mit Alkohol.

Die Barytniederschläge sind Gemische verschiedener Verbindungen.

Bleiverbindung $11\,PbO \cdot 8\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (Mol.-Gew. 3268,76). Aus Synanthrin mit Bleiacetat und Ammoniak.

---

1) C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 205 [1893]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 514 [1893].

2) C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 629 Anmerkg. [1893].

3) C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 625 [1893]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 514 [1893]; **117**, 51 [1893].

Lävulin (Synanthrose, Inulose).[1]

Mol.-Gewicht 162,08.
Zusammensetzung: 44,42% C, 6,22% H.

Bei 110° getrocknet: $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Nach Tanret wahrscheinlich ein Gemisch von Rohrzucker und Synanthrin[2]).

Vorkommen: Neben Inulin in den Knollen von Dahlia variabilis, Helianthus tuberosus usw.[3]). Der Saft von Helianthus tuberosus enthält 8—12%[4]). In den jungen Wurzeln des Löwenzahnes[5]). In der Eichenrinde[6]).

Darstellung: Der Preßsaft der Knollen von Helianthus tuberosus wird mit Bleizucker versetzt, das Filtrat entbleit, mit Magnesiumcarbonat neutralisiert und verdampft. Der Rückstand wird mit 60 proz. Alkohol ausgekocht, wobei er sich beinahe vollständig löst. Beim Versetzen des Filtrates mit überschüssigem Alkohol entsteht eine sirupöse Fällung, welche mit neuen Mengen Alkohol geschüttelt, endlich mit Alkohol zerrieben wird, bis es sich zerpulvern läßt. Zur Reinigung wird es in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt, endlich mit Äther behandelt[4]).

Man läßt Septemberknollen von Helianthus tuberosus bei Zimmertemperatur in feuchtem Sande keimen, preßt dann aus, neutralisiert den Saft und fällt mit Alkohol (bis die Lösung etwa 70% enthält) den Schleim. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Barytwasser und Alkohol die Bariumverbindung der Synanthrose, welche durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und mit Kohlensäure zerlegt wird, dann weiter mit Alkohol gefällt und gereinigt, wie oben beschrieben[7]).

Physiologische Eigenschaften: Direkt nicht vergärbar, wird aber nach längerer Einwirkung von Hefe hydrolysiert und dann vollständig vergoren[4]) [8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, amorphe, sehr hygroskopische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol, schwer in abs. Alkohol, unlöslich in Äther. Bildet ein Hydrat $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, welches unter vermindertem Druck über Schwefelsäure das Wasser verliert. Eine ähnliche Alkoholverbindung[7]): $C_6H_{10}O_5 + C_2H_5(OH)$ ist auch bekannt. Schmeckt fade, nicht süß. Optisch inaktiv. $[\alpha]_D = +2,82$ bis 3,85°[4]).

Bräunt sich gegen 140—145° unter Caramelbildung und zerfällt in d-Glucose und Fructose, nach Reidemeister[8]) nur in Fructose. Gibt bei der trocknen Destillation Aceton, Essigsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Methan. Mit Wasser auf 100° erhitzt wird nicht verändert. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird in d-Glucose und Fructose gespalten. Mit verdünnter Salpetersäure entsteht Zuckersäure und Oxalsäure. Gibt mit Silbernitrat in der Kälte eine weiße Fällung. Hält Kupferoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd in Gegenwart von Alkali in Lösung, reduziert aber nicht Fehlingsche Lösung.

Derivate: Kaliumverbindung $C_6H_9O_5K$ (Mol.-Gew. 200,172). Durch Versetzen einer konz. wässerigen Lösung mit alkoholischer Kalilauge und Fällen mit Alkohol. Amorph.

Bariumverbindung $(C_6H_9O_5)_2BaO$ (Mol.-Gew. 475,51. Beim Fällen der wässerig-alkoholischen Lösung mit Barytwasser. Amorph, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Bleiverbindung $(C_6H_9O_5)_2PbO$ (Mol.-Gew. 545,24). Beim Fällen der wässerig alkoholischen Lösung mit alkoholischem Bleiessig. Amorph, leicht löslich in Bleiessig.

---

[1]) Lefranc u. Fournier, Bulletin de la Soc. botan. **21**, 60 [1874].
[2]) C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 625 [1893].
[3]) O. Popp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 181 [1870]. — Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 803 [1856]. — Ville u. Joulie, Bulletin de la Soc. chim. [2] **7**, 262 [1867].
[4]) E. Dick u. B. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 228 [1879]; Journ. f. Landwirtschaft **24**, 117 [1876]; **26**, 187 [1878].
[5]) Dragendorff, Material zu einer Monographie des Inulins [1870].
[6]) C. Etti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1826 [1881]. — Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2709 [1889].
[7]) v. Reidemeister, Inaug.-Diss. Dorpat 1880; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **11**, 68 [1881]; Jahresber. f. Agrikulturchemie **1880**, 106.
[8]) v. Reidemeister, Inaug.-Diss. Dorpat 1880; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **11**, 68 [1881]; Jahresber. f. Agrikulturchemie **1880**, 106. — Lévy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 1381 [1893].

Lävosin.[1])

Mol.-Gewicht 162,08.

Bei 110° getrocknet: $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Mol.-Gewicht nach Raoult $C_{24}H_{40}O_{20}$.

Vorkommen: In dem Roggen (3‰ am 15. Juni, 4‰ am 15. Juli, 7‰ beim Reifen der Samen). Im Weizen vor der Reife wie im Roggen, bei der Reife 2‰. In der Gerste am 18. Juli 7‰, bei der Reife 1%. Näheres über die Mengenverhältnisse hat Münz publiziert[2]).

Darstellung: Die zerkleinerten Pflanzenteile werden mit 50 proz. Alkohol ausgekocht, das Filtrat mit 2 Vol. 94 proz. Alkohol versetzt, wobei die Gummisubstanzen gefällt werden. Die dekantierte Lösung wird mit beschränkter Menge Barytwasser versetzt und das Filtrat mit heißem, überschüssigem konz. Barytwasser gefällt, der Niederschlag mit Kohlensäure zerlegt und das Lävosin im Filtrat mit Alkohol abgeschieden. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol.

Physiologische Eigenschaften. Gärt nicht mit Hefe; wird durch Diastase nicht verändert. Wird bei der Keimung der jungen Pflanze gänlich verbraucht[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol, schwer in 95 proz. und ist geschmacklos. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet ein Hydrat: $(C_6H_{10}O_5)H_2O$. Dichte 1,62. Schmelzp. gegen 160°. $[\alpha]_D$ in 5 proz. wässeriger Lösung = —36°, unabhängig von der Temperatur bis 42° und ändert sich beim Stehen der Lösung nicht. Gibt bei der Säurehydrolyse, auch beim Kochen mit Wasser etwa 3 Mol. Fructose und 1 Mol. eines schwach nach rechts drehenden Zuckers. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Wird durch Jod nicht gefärbt.

Derivate: Kaliumverbindung $C_{24}H_{39}O_{20}K$ (Mol.-Gew. 686,41). Fällt mit Alkohol aus einer mit Kalilauge versetzten wässerigen Lösung.

Natriumverbindung. Analog der Kaliumverbindung.

Bariumverbindung $C_{24}H_{36}O_{20}Ba_2$ (Mol.-Gew. 919,03). Auf Zusatz von überschüssigem Barytwasser zu der wässerigen Lösung. In der Kälte in überschüssigem Barytwasser unlöslich. Mit Wasser wird sie in das weniger basische und weniger lösliche Salz $C_{24}H_{38}O_{20}Ba$ (Mol.-Gew. 783,67) umgewandelt. Gegenwart von Zucker verhindert die Abscheidung der Verbindung.

Calciumverbindung $C_{24}H_{36}O_{20}Ca_2$ (Mol.-Gew. 724,47). Durch einen Überschuß von Calciumhydroxyd oder durch Fällen einer wässerigen Lösung mit 10proz. wässeriger Glycerinlösung, welche mit Kalk gesättigt ist.

$C_{24}H_{38}O_{20}Ca$ (Mol.-Gew. 686,39). Beim Auflösen von Kalk in einem Überschuß von Lävosinlösung und Fällen mit Alkohol.

Bleiverbindung $C_{24}H_{36}O_{20}Pb_2$. Niederschlag erhalten aus Lävosin, Bleiessig und Alkohol.

$C_{24}H_{34}O_{20}Pb_3$. Entsteht mit ammoniakalischem Bleiacetat.

Triacetylverbindung $[C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3]_4$ (Mol.-Gew. 288,13, 1152,52). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Unlöslich in Wasser, schwerer in Äther, sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol. Sehr widerstandsfähig, wird auch beim Erhitzen auf 100° mit Barytwasser nur sehr langsam zu Lävosin verseift. Die alkoholische Lösung hat keinen Geschmack. Schmelzp. 80°. $[\alpha]_D$ = —18°. Mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid entsteht auch eine Triacetylverbindung, die niedrig schmilzt, in alkoholischer Lösung nach rechts dreht, sehr bitter schmeckt und sehr leicht verseifbar ist, aber dabei kein Lävosin liefert.

Nitrate. Ein Gemisch von Di- und Trinitrat entsteht durch Lösen von Lävosin in konz. kalter Salpetersäure und Fällen mit Schwefelsäure. Weiße, amorphe Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Äther und in Alkohol. Schmeckt bitter. Wenig explosiv. Erweicht gegen 55°. $[\alpha]_D$ = +15,6° in alkoholischer Lösung. Bei der Verseifung mit Alkalien gibt kein Lävosin.

---

[1]) C. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 293 [1891]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 724 [1891].

[2]) A. Münz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 679 [1878]; Annales des Sc. natur. [7] **33**, 45 [1886].

[3]) L. Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 73 [1903].

Lävosinschwefelsäure. Entsteht beim Lösen von Lävosin in kalter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Sättigen mit Bariumcarbonat, wobei das Bariumsalz in Lösung bleibt. Mit basischem Bleiacetat gibt die Säure einen Niederschlag.

Apeponin.[1])

Mol.-Gew. 326,18.

Zusammensetzung: 44,16% C, 6,80% H.

$$(C_{12}H_{22}O_{10})_n.$$

Nach einer Molekulargewichtsbestimmung n = 2.

Wahrscheinlich identisch mit Lävosin.

Vorkommen: In Roggen, Gerste und Weizen.

Darstellung: Die getrockneten Roggenkörner werden sukzessive mit 90 proz. und 70 proz. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert. Der mit 70 proz. Alkohol gewonnene Auszug wird mit gesättigtem Barytwasser gefällt und der Niederschlag mit Kohlensäure zerlegt.

Physiologische Eigenschaften: Ist gänzlich unvergärbar.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes, weißes Pulver. Bläht beim Erhitzen auf 128—130° unter Wahrung seiner weißen Farbe und der Pulverform stark auf. Wird bei 230° flüssig unter Braunfärbung und Zersetzung. $[\alpha]_D$ = ca. —41,3°.

Gibt bei der Säurehydrolyse nur Fructose. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Wird durch Bleiessig nicht gefällt. Gibt mit Resorcin und Salzsäure starke Fructosereaktion.

Sinistrin[2]) (Scillin).[3])

Mol.-Gewicht 162,08.

$$(C_6H_{10}O_5)_n.$$

Vorkommen: In der weißen und roten Meerzwiebel (Urginea scilla) in großen Mengen. Wahrscheinlich bei Liliaceen weit verbreitet und vertritt auch in den Laubblättern die Stärke[4]). Das Rhyzom von Polygonatum biflorum enthält 39,8% der Trockensubstanz[5]).

Darstellung: Die gepulverten Zwiebeln werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Kalkmilch versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird mit Kohlensäure zerlegt, das Filtrat eingedampft und mit Alkohol gefällt. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol.

Physiologische Eigenschaften: Gegen Hefe nicht ganz indifferent, doch beginnt die Gärung erst nach 5 Tagen. Speichel und Diastase hydrolysieren nicht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bröcklige weiße Masse; wird an der Luft unter Wasseraufnahme gummiartig. Nach Keller in Sphärokrystallen zu erhalten[6]). Klar löslich in Wasser in jedem Verhältnis, unlöslich in Alkohol. Bildet ein Hydrat 3 $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ und mit Alkohol eine molekulare Verbindung 2 $C_6H_{10}O_5 + C_2H_5OH$.

$[\alpha]_D^{22°}$ = —41,4° (0,3024 g in 1 ccm Wasser)[2]); $[\alpha]_D$ = —34,6[7]), nimmt beim Stehen zu ohne Bildung von Fructose. $[\alpha]_D$ = —44 bis 48°[6]).

Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 100° unverändert. Geht bei $^1/_4$—$^1/_2$stündigem Erwärmen mit 1—2 proz. Schwefelsäure in ein Gemenge von 5 T. Fructose und (1 T. ?) einer inaktiven Hexose über, die Fehlingsche Lösung so stark reduziert wie d-Glucose. Löst Kupferoxyd in Gegenwart von Alkali, reduziert aber nicht Fehlingsche Lösung. Wird durch Bleiessig nur nach Zusatz von Ammoniak gefällt. Gibt mit konz. Salpetersäure Oxalsäure.

Kaliumverbindung. Durch Fällen einer Lösung in Kalilauge mit Alkohol. Enthält 5,6% Kalium.

---

1) H. Jessen-Hansen, Carlsberg-Laboratoriets Meddelelxer **4**, 145—193 [1897]; Centralbl. f. Agrikulturchemie **26**, 630 [1897].

2) O. Schmiedeberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 112 [1879].

3) A. Riche u. A. Rémont, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **2**, 291 [1880].

4) A. Meyer, Botan. Ztg. **1885**, 490.

5) Gorell, Just. Jahresber. **1892**, II, 378.

6) H. Keller, Botan. Centralbl. **60**, 114 [1894].

7) v. Reidemeister, Inaug.-Diss. Dorpat 1880; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **11**, 68 [1881].

Bariumverbindung. Durch Fällen der wässerigen Lösung mit überschüssigem Barytwasser und Alkohol. Enthält 13,3% Barium.

Kalkverbindung. In Wasser wenig lösliche, amorphe Masse.

Irisin.[1])

Mol.-Gewicht 990,50.

Zusammensetzung: 43,61% C, 6,31% H.

$$\text{Bei } 100° \text{ getrocknet: } 6\,(C_6H_{10}O_5)H_2O.$$

Nach der Molekulargewichtsbestimmung $C_{96}H_{160}O_{80}$ [3]) (Mol.-Gew. 2593,28).

Soll nach Keller[2]) mit Sinistrin identisch sein.

Vorkommen: In den Knollen von Iris Pseudocorus.

Darstellung: Die zerkleinerten Knollen werden mit kaltem Wasser 1—2 Tage stehen gelassen, abgepreßt und die kolierte Lösung mit basischem Bleiacetat bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das Filtrat wird entbleit, dann vom Schwefelwasserstoff befreit und das Irisin mit Alkohol unter Zusatz von Äther gefällt. Es wird gereinigt durch wiederholtes Lösen in Wasser und fraktionierte Fällung mit Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blendend weißes Pulver aus mikroskopischen Kugeln, die keine Doppelbrechung zeigen. Bildet mit kaltem Wasser einen Kleister, der sich bei gelindem Erwärmen völlig löst. Beim Erkalten bleibt die Lösung klar und wird durch Alkohol gefällt. Schwer löslich in warmem Wasser, leicht in Kalilauge, sehr leicht in konz. Salzsäure. 100 g Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 3,29 g. Schmelzp. gegen 160° unter Aufblähen[3]). Schmelzp. der wasserhaltigen Substanz 106°, der wasserfreien 207°. $[\alpha]_D^{16°} = -51,54°$ in 10 proz. wässeriger Lösung und $-49,9°$ in 2 proz. Lösung[1]). $[\alpha]_D = -51,20$ bis 52,24° in 5 proz. Lösung[3]) $[\alpha]_D^{17°} = 52,34°$ in 5 proz. Lösung[4]). $[\alpha]_D = -51,1°$ [2]).

Mit Jod wird nicht blau gefärbt. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, aber ammoniakalische Silberlösung. Gibt bei der Säurehydrolyse Fructose. Mit Jodwasserstoff (Dichte 1,96) tritt heftige Reaktion ein, und das Produkt bildet mit Natronlauge Jodoform. Die Lösung in Salzsäure (Dichte 1,12) zersetzt sich bei 100° und es entsteht unter anderem auch Lävulinsäure. Die wässerige Lösung gibt mit Barytwasser einen Niederschlag.

Phlein.[5])

Mol.-Gewicht 990,50.

$$6\,(C_6H_{10}O_5) + H_2O.$$

Vielleicht identisch mit Irisin[6]).

Vorkommen: In den Knollen von Phleum pratense (10%), im Rhizom von Baldingera arundinacea (5%).

Darstellung: Die zerkleinerten Pflanzenteile werden mit Glaspulver zerrieben, mit Wasser einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur maceriert, ausgepreßt, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, der Schwefelwasserstoff entfernt und das Phlein mit Alkohol abgeschieden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, stärkeähnliches Pulver. Gibt doppeltbrechende Sphärokrystalle, die mit zahlreichen radiären Streifen versehen sind, auf Zusatz von Wasser lange unverändert bleiben und im Polarisationsmikroskope ein scharf hervortretendes weißes Kreuz oder Halbkreuz in dunklem Felde zeigen. Dichte 1,48. 100 T. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 2,96—3,26 Teile Phlein. Viel schwerer löslich in heißem Wasser als Irisin. $[\alpha]_D^{17} = -47,94$ bis $-48,91°$ in 5proz. wässeriger Lösung. Schmelzp. unter Zersetzung gegen 209—215°. Leicht löslich in Kalilauge und konz. Salzsäure. Gibt bei

---

1) R. Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 364 [1886].

2) H. Keller, Botan. Centralbl. **60**, 114 [1894].

3) A. G. Ekstrand u. R. Mauzelius, Vetensk. Akadem. Förhandl. 157 [1889]; Chem.-Ztg. **13**, Ref. 217 [1889].

4) A. G. Ekstrand u. R. Mauzelius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3311 [1887].

5) A. G. Ekstrand u. C. J. Johanson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3310 [1887]; **21**, 594 [1888].

6) O. Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 396 [1887].

der Hydrolyse mit Säuren Fructose. Barytwasser erzeugt Fällung. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, aber ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Jod gibt keine Blaufärbung.

Im Rhizom von Baldingera arundinacea ist gleichzeitig ein schwerer lösliches Kohlenhydrat vorhanden, welches beinahe dasselbe Drehungsvermögen zeigt, $[\alpha]_D = -49,27°$ in 5 proz. wässeriger Lösung. Schmelzp. unter Zersetzung gegen 208°.

Graminin.[1])

$6(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ (Mol.-Gew. 990,50) oder vielleicht $8(C_6H_{10}O_5)$ (Mol.-Gew. 1296,64).

Vorkommen: In den Rhizomen von Trisetum alpestre, in Calamagrostis, Agrostis, Festuca, Avena usw. Arten[1]). In den Stengelknöllchen von Arrhenatherum bulbosum[2]) (7,5%).

Darstellung: Man zerreibt die im Januar gesammelten Rhizomen von Trisetum alpestre mit Glaspulver, behandelt mit Wasser, läßt 24 Stunden stehen und fällt die abgepreßte Lösung mit Bleiessig, entbleit das Filtrat, treibt den Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure aus und fällt das Filtrat mit Alkohol[1]). Man zieht die Knöllchen von Arrhenatherum bulbosum mit 5 proz. neutralen Bleiacetat, läßt 18 Stunden stehen, fällt im Filtrat das Blei mit Oxalsäure, letztere mit Calciumcarbonat und scheidet aus dem Filtrat das Graminin mit Alkohol ab.

Physiologische Eigenschaften:[2]) Das Arrhenatherum-Präparat wird durch Aspergillus-Fermente schwach hydrolysiert; Speichel und Diastase wirken nicht ein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Stärkemehlähnliches Pulver. Gibt doppeltbrechende Sphärokrystalle mit schmalen konzentrischen Ringen. 100 T. Wasser lösen bei 9—10° 22,8 T. $[\alpha]_D^{12°} = -38,89°$ in 5 proz. wässeriger Lösung. Ein später dargestelltes Trisetumpräparat hatte $[\alpha]_D = -44,47°$, aus Arrhenatherum $[\alpha]_D = -44,7°$. Dichte, bei 100° getrocknet, 1,522. Schmelzp. unter Zersetzung gegen 209°, ein anderes Präparat aus Trisetum 220°, aus Arrhenatherum 112°. Verdünnte Säuren bilden Fructose. Barytwasser erzeugt einen weißen Niederschlag. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, aber ammoniakalische Silberlösung. Durch Jod wird nicht gebläut.

Triticin.

Mol.-Gewicht 990,50.

Bei 100° getrocknet: $(C_6H_{10}O_5)_6 + H_2O$ [3]).

Vorkommen: In der Wurzel von Triticum repens[4]) 6—8%. In den Wurzelknollen von Dracaena australis[3]) und rubra.

Darstellung: Die Wurzel von Triticum repens werden mit 25—30 proz. Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, dann in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Die Wurzelknollen von Dracaena werden zerrieben und mit 30 proz. Alkohol durchfeuchtet. Nach 24 Stunden wird das Filtrat der gepreßten Masse mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Kohlensäure, das Triticin mit Alkohol gefällt.

Physiologische Eigenschaften: Gärt langsam mit Hefe[5]) und wird durch Diastase[4]) in Fructose gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Geschmackloses, sehr hygroskopisches, weißes Pulver. Nach Keller auch in Sphärokrystallen zu erhalten[6]). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Bildet mit Alkohol Verbindungen, woraus der Alkohol beim Trocknen über Schwefelsäure entweicht[4]), mit Wasser entsteht auch ein Hydrat: $(C_6H_{10}O_5)H_2O$. Schmelzp.

---

[1]) A. G. Ekstrand u. C. J. Johanson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 594 [1888]. — A. G. Ekstrand u. R. Mauzelius, Vetensk. Akadem. Förhandl. 157 [1889]; Chem.-Ztg. **13**, Ref. 217 [1889].

[2]) V. Harlay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 423 [1901].

[3]) A. G. Ekstrand u. R. Mauzelius, Vetensk. Akadem. Förhandl. 157 [1889]; Chem.-Ztg. **13**, Ref. 217 [1889]. — A. G. Ekstrand u. C. J. Johanson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3316 [1887].

[4]) H. Müller, Archiv d. Pharmazie [3] **2**, 500 [1873]; **3**, 1 [1874].

[5]) v. Reidemeister, Inaug.-Diss. Dorpat 1880; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **11**, 68 [1881].

[6]) H. Keller, Botan. Centralbl. **60**, 114 [1894].

(aus Dracaena) 140°, (aus Triticum) 160° [1]). Bei 200° tritt Zersetzung ein. $[\alpha]_D$ in 5proz. wässeriger Lösung (aus Dracaena) = —36,61°, (aus Triticum) = —41,07° [1]), nach früheren Bestimmungen $[\alpha]_D$ = —43,6° [2]); $[\alpha]_D$ = —49,5 bis 50,6° [3]). Beim Kochen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren bildet sich Fructose [2]). Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid. Barytwasser gibt einen im Überschuß von Triticin löslichen Niederschlag, die schweren Metalle geben keine Fällungen. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure, Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, sowie Bleisuperoxyd gibt Ameisensäure [4]). Mit Schwefelsäure entsteht Triticinschwefelsäure, mit Salpetersäure ein Nitrat. Gibt mit Jod keine Färbung.

Derivate: Kaliumverbindung. [2]) Enthält 12,3% Kalium und 5,1% Wasser.

Bariumverbindung. Enthält 5,1% Barium und 8,3% Wasser.

Heteropterin. [5])

$6 (C_6H_{10}O_5) + H_2O$.

Vielleicht identisch mit einem schon früher bekannten Kohlenhydrat der Inulingruppe, oder ist vielleicht ein Gemisch. In der Wurzel von Heteropteris pauciflora.

Darstellung: Die mit Alkohol erschöpfte Wurzel wird mit heißem Wasser extrahiert, das Filtrat eingeengt, mit neutralem Bleiacetat gefällt und aus dem Filtrat mit Alkohol das Rohprodukt abgeschieden. Zur Reinigung wird wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt.

Physiologische Eigenschaften: Ist nicht gärungsfähig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, stärkeähnliches Pulver, aus rundlichen mikroskopischen Körnern zusammengesetzt, von schwachem, nicht süßem Geschmack. Ist sehr hygroskopisch. Beim Erhitzen im Capillarrohr erweicht über 140°, wird bei 160° dickflüssig und zersetzt sich gegen 200—210°. In kaltem Wasser ziemlich, in heißem sehr leicht löslich. Reduziert Fehlingsche Lösung minimal, reduziert aber ammoniakalische Silbernitratlösung beim Kochen. $[\alpha]_D^{20}$ = —40,98° in 6,068proz. wässeriger Lösung. Nach 40stündigem Erhitzen im Wasserbade mit 0,04proz. Salzsäure erhöht sich die Drehung auf —85,88°, wobei wahrscheinlich nur Fructose gebildet wird.

Asparagose. [6])

$(C_6H_{10}O_5)_nH_2O$, wo n = 15—16.

Vorkommen: In der Wurzel der Spargel neben Pseudasparagose und Rohrzucker. Der Preßsaft enthält etwa 67 g pro Kilo. Sie ist auch in den jungen Beeren enthalten, fehlt aber in den Sprossen und in den reifen Beeren.

Darstellung: Die im Februar bis April vor dem Erscheinen der Sprossen gesammelten Wurzeln werden rasch zerkleinert, mit 2—3facher Menge Wasser verrührt und gepreßt. Der Preßsaft wird zuerst mit Barytwasser, dann mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrat der Bleiüberschuß mit Schwefelsäure entfernt, mit Barytwasser neutralisiert und so weit eingeengt, daß die Lösung etwa 10% Substanz enthält. Man fällt jetzt in verschiedenen Fraktionen mit Barytwasser und Alkohol. Die mit Kohlensäure zerlegten ersten Fällungen sind linksdrehend und schwach reduzierend, die letztere, wie auch die Mutterlauge sind rechtsdrehend und enthalten den allergrößten Teil der reduzierenden Zucker und des Rohrzuckers. Man wiederholt die Fraktionierung, bis die ersten Anteile $[\alpha]_D$ = —30° zeigen, engt dieselben bis zum Sirup ein und läßt stehen, wobei die Asparagose auskrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Invertin sehr langsam gespalten, und die Hydrolyse ist nur nach 1½ Monaten beendet. In Gegenwart eines vergärbaren Zuckers wird sie durch Hefe langsam angegriffen.

---

1) A. G. Ekstrand u. R. Mauzelius, Vetensk. Akadem. Förhandl. 157 [1889]; Chem.-Ztg. **13**, Ref. 217 [1889]. — A. G. Ekstrand u. C. J. Johanson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3316 [1887].

2) v. Reidemeister, Inaug.-Diss. Dorpat 1880; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **11**, 68 [1881].

3) H. Keller, Botan. Centralbl. **60**, 114 [1894].

4) H. Müller, Archiv f. Pharmazie [3] **2**, 500 [1873]; **3**, 1 [1874].

5) C. Mannich, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 307 [1904].

6) C. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 49 [1909].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Sphärokrystalle, welche im polarisierten Lichte unter gekreuzten Nicols den Auslöschungskreuz zeigen. Aus 40 proz. Alkohol kann sie in feinen mikroskopischen Nadeln gewonnen werden. Geht in eine hornartige Masse über, wenn sie vor dem Trocknen über Schwefelsäure, nicht völlig mit Alkohol entwässert worden ist. Löslich in etwa 2 T. kalten Wassers, viel leichter in heißem. Löslich in 340 T. 95 proz., 103 T. 90 proz., 69 T. 80 proz., 37 T. 70 proz. und 16 T. 60 proz. Alkohols. Fast unlöslöslich in abs. Methylalkohol. Schmeckt nicht süß. Erweicht gegen 185° und schmilzt bei 198—200° (Maquennescher Block). $[\alpha]_D = -35° 1'$. Gibt bei der Hydrolyse mit 5 proz. Essigsäure nach 1 Stunde etwa 93% Fructose und 7% d-Glucose. Die wässerige Lösung wird durch kaltes Barytwasser nicht gefällt, in konz. Lösungen mit warmer gesättigter Barytlösung entsteht ein Niederschlag, welcher im Überschuß des Reagens wieder gelöst wird. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wird durch Jod nicht gefärbt.

Derivate: Barytverbindung $(3\, C_6H_{10}O_5 \cdot BaO)_n$. Durch Fällen einer mit Barytwasser versetzten wässerigen Lösung mit Alkohol.

Pseudoasparagose.[1])

Vorkommen: Findet sich neben Asparagose überall ungefähr in den gleichen Mengen wie diese.

Darstellung: Die Mutterlaugen der Asparagose werden zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heißem abs. Methylalkohol aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst und mit Barytwasser und Alkohol fraktioniert, bis die Drehung der Produkte — 30,3° beträgt. Die eingeengte Lösung liefert die Pseudoasparagose.

Physiologische Eigenschaften: Wird durch Invertin langsam gespalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, nicht krystallisierbare Masse. Löslich in jedem Verhältnis in kaltem Wasser, viel leichter löslich in Alkohol verschiedener Konzentration, wie die Asparagose. Löslich in etwa 40 T. kaltem abs. Methylalkohol. $[\alpha]_D = -30,3°$. Nach der Hydrolyse mit 5 proz. Essigsäure erhöht sich die Drehung auf —71,7°, welcher Wert 86% Fructose und 14% d-Glucose entspricht.

Cellulosen.[2])

Der Name stammt von Payen. Man versteht darunter meistens sehr verschiedene und ungleich resistenzfähige höhere Kohlenhydrate, welche bei der Säurehydrolyse meistens d-Glucose, aber auch andere Zucker geben. Es ist aber zweckmäßiger, mit dem Namen Cellulose nur die schwer angreifbaren und bei der Hydrolyse nur d-Glucose liefernden Kohlenhydrate zu bezeichnen.

Einteilung: Cross und Bevan unterscheiden[3]): a) Typische Cellulose, welche gegen hydrolytische Agenzien äußerst resistent sind und keine aktiven Carbonylgruppen enthalten. Hierher gehören die Cellulose der Leinen, des Flachses, der Baumwolle usw. b) Cellulosen mit aktiven Carbonyl- ev. Methoxylgruppen (Oxycellulose, Cellulose aus Stroh, aus Esparto usw.). c) Leicht hydrolysierbare Cellulosen (Hemicellulosen).

B. Tollens[4]) hat folgende Einteilung für die Cellulosen gegeben:

A. Cellulosen. B. Hydratisierte Cellulosen, welche die Hydrocellulosen und Hemicellulosen umfassen. C. Cellulosen mit sauren das heißt Carboxylgruppen; hierzu gehören die Pektinsäuren. D. Cellulosen mit sauren Carboxylgruppen und reduzierenden d. h. Aldehyd- oder Ketongruppen (Oxycellulosen, Celloxin). — Wolffenstein und Bumcke[5]) schlagen folgende

---

[1]) C. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 50 [1909].

[2]) Payen, Annales des Sc. natur. [2] **2**, 21 [1839]; **3**, 73 [1840]; Memoires sur les developpements du végétaux, Paris 1842; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **10**, 941 [1840]. — Ausführliche Behandlung in folgenden Werken: Cross u. Bevan, Cellulose an outline of the structural elements of plants Longmans. London 1903. — F. Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905, **1**, 522. — B. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 2. Aufl. Breslau 1898, S. 229. — H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. Braunschweig 1908, I, S. 70. — F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl. Hamburg u. Leipzig 1893/1901, I u. Suppl.

[3]) Cross u. Bevan, Cellulose. 1903. S. 78.

[4]) B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1436 [1901].

[5]) R. Wolffenstein u. G. Bumcke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2415 [1901].

Einteilung vor: A. Cellulosen. B. Hydratisierte Cellulosen (Hydrocellulosen) mit folgenden Untergruppen: a) Reduzierende (Hydratcellulosen); b) reduzierende und mit Carboxylgruppen; c) mit Carboxylgruppen (Acidcellulose) und nicht reduzierende; d) nicht reduzierende und Carboxylgruppen (Lactonbildung).

C. Schwalbe[1]) unterscheidet auf Grund der Reduktion und des Färbevermögens folgende Celluloseabkömmlinge:

1. Cellulosen und Hydrate: kein oder geringes Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe.

2. Hydrocellulosen und ev. Hydrate: deutliches Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe.

3. Oxycellulosen und ev. Hydrate: starkes Reduktionsvermögen, starkes Anfärben durch basische Farbstoffe.

Echte Cellulose.

Mol.-Gewicht 162,08.

Zusammensetzung: 44,42% C, 6,22% H.

$$(C_6H_{10}O_5)_n.$$

Die Zahl n ist bis jetzt nicht genau festgestellt; aus der Siedepunktserhöhung des Acetylderivates in Nitrobenzol soll es nach Nastukow[2]) etwa 39—40. Nach Skraup[3]) soll die Zahl n etwa 34 sein, einem Mol.-Gewicht von 5508 entsprechend. Man kann aber die Cellulose nicht als ein Molekül von feststehenden Dimensionen auffassen[4]). Sie ist nach Cross, Bevan und Traquair eher ein Aggregat von der Natur einer Lösung und besitzt andere Reaktionseinheiten als Molekeln, nämlich ionisierte Komplexe, deren Dimensionen daher bestimmt sind, als ein besonderes dynamisches Gleichgewicht, abhängig von den besonderen Reaktionsbedingungen, unter denen man sie beobachtet. Die Konstitution kann aus Mangel an genauen Kenntnissen der Umwandlungsprodukte nicht ermittelt werden, obschon manche Formel für Cellulose gegeben worden ist[5]).

Die meistens benutzte Formel stammt von Green[6])

```
                        >O
H · COH——CH——CHOH
      |          >O
H · COH——CH——CH2
                        >O
```

Nach Cross und Bevan besitzen die Cellulosen wahrscheinlich eine Ketonkonstitution[7]).

Eine wichtige Beobachtung bezüglich der Bausteine der Cellulose ist der Befund, daß sie bei der partiellen Hydrolyse mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure Cellobiose gibt, wodurch sie sich erheblich von der Stärke unterscheidet[8]).

Vorkommen: In der Literatur finden sich mehrere Angaben über das Vorkommen von Cellulose bei Bakterien und mit Bakterien infizierten Geweben, doch beruhen viele auf einer Verwechslung mit Chitin, weshalb auch die übrigen Angaben einer Revision bedürfen[9]).

---

[1]) C. Schwalbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4526 [1907].

[2]) Nastukow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **32**, 543 [1900].

[3]) Z. Skraup u. E. Geinsperger, Monatshefte f. Chemie **26**, 1467 [1905].

[4]) C. F. Cross, E. J. Bevan u. J. Traquair, Chem.-Ztg. **29**, 527 [1905].

[5]) A. G. Green, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 97, 197, 309 [1904]. — C. F. Cross u. E. J. Bevan, Journ. Chem. Soc. **79**, 366 [1901].

[6]) A. G. Green, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 97, 197, 309 [1904]; Journ. Chem. Soc. **89**, 811 [1906]. — K. Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 233 [1906/07].

[7]) Cross, Bevan u. Beadle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2520 [1893]; **29**, 1457 [1896]; Journ. Chem. Soc. **67**, 433 [1895]; Proc. Chem. Soc. **17**, 22 [1901]; Cellulose an outline of the structural elements of plants. London 1903. S. 77.

[8]) Zd. Skraup u. J. König, Monatshefte f. Chemie **22**, 1011 [1901].

[9]) E. Freund, Wiener med. Jahrb. **1886**, 335; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1886**, 471. — A. Hammerschlag, Monatshefte f. Chemie **10**, 9 [1889]. — J. Dreyfuß, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 358 [1893]. — Vandevelde u. Vincenzi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 181 [1887]. — van Wisselingh, Jahrb. f. wissensch. Botanik **31**, 656, 658 [1898]. — H. Aronson, Archiv f. Kinderheilk. **30**, 23 [1900]. — Mulder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **46**, 207

Bei den Myxomyceten in Didymium squamulosum[1]) und in den innersten Schichten junger Sporangien von Trichia, Arcyria und Lycogalaarten[2]). In der Schale der Peridineen[3]). Wahrscheinlich in der Zellmembran der Chlorophyceen[4]); bei den Phaeophyceen[5]) und Rodophyceen[6]). Für einige Meeresalgen liegen auch quantitative Cellulosebestimmungen vor[6]). Moose und Farne enthalten auch Cellulose[7]). Bei den ersteren treten die Cellulosereaktionen nur nach dem Kochen mit Alkalien auf[8]). Das Vorkommen der Cellulose ist typisch und allgemein in den Zellwänden der Phanerogamen. Sie ist hier wahrscheinlich das einzige Kohlenhydrat, welches bei der Hydrolyse als Endprodukt d-Glucose liefert[9]).

Folgende Tabelle enthält einige wichtigere Daten über das Vorkommen der Cellulose in verschiedenen Pflanzenteilen, wobei meistens der „Rohfasergehalt" bestimmt worden ist. Eine reichere Zusammenstellung befindet sich in Czapeks Biochemie[10]).

	Wassergehalt	Rohfaser		Autor
	%	in d. wasserhaltigen Substanz %	in der Trockensubstanz %	
Vorkommen in Samennährgeweben.				
Cocos nucifera	6,0	2,1	2,23	Cochran[11])
Weizenmehl	13,37	0,29	0,33	J. König[12])
Roggenmehl	13,71	1,59	1,84	J. König[12])
Hafermehl	9,65	1,86	2,05	J. König[12])
Maismehl	14,21	1,46	1,7	J. König[12])
Juglans regia	7,18	4,59	4,95	J. König[12])
Quercus robur	22,83	6,49	8,42	Petermann[13])
Castanea sativa	52,8	0,74	2,65	Balland[14])
Bohnenmehl	10,29	1,67	1,86	J. König[12])
Erbsenmehl	11,41	1,32	1,49	J. König[12])
Aesculus hyppocastanum	13,5	1,3	1,5	J. König[12])
Samen mit Schale:				
Picea excelsa	7,82	29,51	32,0	L. Jahne[15])
Pinus laricio	9,66	26,45	29,3	L. Jahne[15])
„ silvestris	9,64	18,25	20,2	L. Jahne[15])
„ cembra	10,22	37,94	42,3	L. Jahne[15])
Larix decidua	10,81	52,09	58,4	L. Jahne[15])

[1843]. — Nägeli, Journ. f. prakt. Chemie **17**, 422 [1878]. — Nencki u. Schaffer, Journ. f. prakt. Chemie **20**, 443 [1879]. — Suringar, Botan. Ztg. **24**, 269 [1866]. — A. J. Brown, Journ. Chem. Soc. **50**, 432 [1886]; **51**, 643 [1887]. — Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkunde **2**, II, 213 [1898]. — E. Chr. Hansen, Compt. rend. des travaux du Laboratoire Karlsberg Kopenhagen **2** [1879]. — A. Meyer, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **19**, 428 [1901]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 541 [1899]. — Dzierzgowski u. Rekowski, Archives des Sc. biol. **1**, 167 [1892]. — Helbing, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **18**, 97 [1901]. — Iwanoff, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 524 [1902].

1) Wisselingh, Jahrb. f. wissensch. Botanik **31**, 649, 658 [1898].

2) De Bary, Morphologie der Pilze usw. 1866. S. 302.

3) Bergh, Morpholog. Jahrbücher **7** [1882].

4) Nägeli u. Schwendener, Das Mikroskop, 2. Aufl. 1877. S. 524.

5) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 519 [1905].

6) Sestini, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1878**, 875.

7) E. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 152 [1895]. — E. Gilson, La Cellule **9**, 397 [1893].

8) F. Czapek, Flora. 1899. S. 361.

9) E. Gilson, La Cellule **9**, 397 [1893].

10) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 530 [1905].

11) Cochran, Justs Jahresber. **1899**, II, 103.

12) J. König, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 3. Aufl. 1889.

13) A. Petermann, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1878**, 869.

14) Balland, Justs Jahresber. **1897**, II, 85.

15) L. Jahne, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1881**, 106.

	Wassergehalt %	Rohfaser in d. wasserhaltigen Substanz %	Rohfaser in der Trockensubstanz %	Autor
Sorghum vulgare	—	—	7,46	Storer u. Lewis[1])
Oryza sativa	11,18	5,3	5,97	Dwars[2])
Zea Mays	10,75	1,74	1,95	Grandeau[3])
Avena sativa	12,01	11,2	12,75	Grandeau u. Leclerc[4])
Brassica nigra	4,84	16,76	17,61	Hassal[5])
Papaver somniferum	8,15	5,58	6,08	König[6])
Mespilus germanica	—	—	48,52	Bersch[7])
Prunus persica (Steinkern)	5,53	70,63	74,7	Storer[8])
Gleditschia glabra	10,9	10,66	11,98	J. Moser[9])
Lupinus luteus	13,98	14,12	16,4	König[6])
„ angustifolius	—	—	1,57 (Cellulose)	Merlis[10])
Robinia pseudacacia	11,31	13,26	15,0	Jahne[11])
Pisum sativum	13,92	5,68	6,06	König[6])
Vicia faba	13,49	8,06	9,32	König[6])
Phaseolus multiflorus	11,24	3,88	4,37	König[6])
Linum usitatissimum	9,23	7,05	7,77	König[6])
Gossypium barbadense	9,76	23,46	25,9	König[6])
Fraxinus excelsior	8,84	6,86	7,54	Jahne[11])
In Frucht und Samen von:				
Cannabis sativa	—	—	26,53	Frankfurt[12])
Piper nigrum	12,88	64,95	74,7	König[6])
Ribes rubrum	84,77	4,57	30,05	König[6])
Fragaria vesca	87,66	2,32	18,86	König[6])
Rubus Idaeus	85,74	7,44	52,0	König[6])
Pirus Malus	84,79	1,51	9,93	König[6])
Prunus persica	80,03	6,06	30,35	König[6])
„ Avium	78,17	3,6	16,5	König[6])
„ domestica	81,18	5,41	28,75	König[6])
Helianthus annuus	7,51	28,08	30,4	König[6])
In Früchten:				
Rosa canina	—	—	19,86 bis 25,24	Wittmann[13])
Zea mays	—	—	10,6	Barral[14])
Citrus (Fruchtschale)	—	—	58,2	H. Stanley[15])

---

[1]) Storer u. Lewis, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1879**, 73.
[2]) Dwars, Justs Jahresber. **1878**, I, 298.
[3]) Grandeau, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1879**, 149.
[4]) Grandeau u. Leclerc, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1880**, 669.
[5]) Hassal, Archiv d. Pharmazie **210**, 156 [1877].
[6]) J. König, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 3. Aufl. 1889.
[7]) Bersch, Landw. Versuchsstationen **46**, 471 [1895].
[8]) Storer, Justs Jahresber. **1877**, 662.
[9]) J. Moser, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1879**, 388.
[10]) Merlis, Landw. Versuchsstationen **48**, 419 [1897].
[11]) L. Jahne, Centralbl. f. Agrikulturchemie **1881**, 106.
[12]) Frankfurt, Landw. Versuchsstationen **43**, 143 [1894].
[13]) Wittmann, Chem. Centralbl. **1904**, I, 820.
[14]) Barral, Justs Jahresber. **1877**, 720.
[15]) H. Stanley, Chem. News **87**, 220 [1903].

	Wassergehalt %	Rohfaser in d. wasserhaltigen Substanz %	Rohfaser in der Trockensubstanz %	Autor
In Blättern:				
Populus canescens (Frisch abgefallene Blätter)	20,88	—	26,44	Emeis u. Loges [1]
„ argentea (Frisch abgefallene Blätter)	18,31	—	20,46	Emeis u. Loges [1]
Salix alba (Frisch abgefallene Blätter)	20,27	—	19,72	Emeis u. Loges [1]
Alnus glutinosa (Frisch abgefallene Blätter)	17,06	—	15,74	Emeis u. Loges [1]
Betula alba (Frisch abgefallene Blätter)	15,73	—	29,1	Emeis u. Loges [1]
Carpinus betulus (Frisch abgefallene Blätter)	17,03	—	24,83	Emeis u. Loges [1]
Fagus silvatica (Frisch abgefallene Blätter)	15,35	—	29,82	Emeis u. Loges [1]
Quercus Robur (Frisch abgefallene Blätter)	17,73	—	30,68	Emeis u. Loges [1]
„ cerris (September)	10,1	18,52	20,6	Mohara [2]
Brassica: Krauser Grünkohl				
Mesophyll	79,69	—	8,04	Dahlen [3]
Rippen	82,30	—	12,0	Dahlen [3]
Rotkohl Mesophyll	89,43	—	12,03	Dahlen [3]
Rotkohl Rippen	90,86	—	14,31	Dahlen [3]
Weißkohl Mesophyll	92,31	—	10,76	Dahlen [3]
Weißkohl Rippen	92,95	—	22,28	Dahlen [3]
Acer Pseudoflatanus (frisch gefallenes Laub)	17,74	—	28,31	Emeis u. Loges [1]
Petroselinum sativum	85,05	—	9,69	Dahlen [3]
Coffea arabica	10,29	—	34,51	Hehner [4]
Valerianella olitoria	93,4	0,57	8,7	Dahlen [3]
Cichorium Endivia	94,38	—	10,85	Dahlen [3]
Lactuca sativa Mesophyll	93,94	—	14,51	Dahlen [3]
Lactuca sativa Rippen	94,56	—	16,13	Dahlen [3]
In den Wurzeln, Rhyzomen und Knollen:				
Cyperus esculentus	7,1	14,01	15,3	Luna [5]
Dioscorea bulbifera	69,23	—	18,41	Heckel und Schlagdenhauffen [6]
Zingiber officinale	12,08	4,36	4,96	König [7]
Beta vulgaris (Zuckerrübe)	82,25	1,14	6,44	König [7]
Manihot utilissima	67,65	1,5	4,66	König [7]
Apium graveolens	84,09	1,4	9,27	König [7]
Daucus carota	86,79	1,49	11,3	König [7]
Pastinaca sativa	79,34	2,05	—	Corenwinder und Contamine [8]
Solanum tuberosum	74,98	0,69	2,76	König [7]
„ peruanische	—	—	1,30	Meise [9]
„ europäische	—	—	3,09	Meise [9]

[1]) Emeis u. Loges, Justs Jahresber. **1884**, I, 173.
[2]) Mohara, Justs Jahresber. **1891**, I, 69.
[3]) Dahlen, Landw. Jahrbücher **1874**, 321.
[4]) Hehner, Justs Jahresber. **1879**, I, 327.
[5]) Luna, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **78**, 310 [1851].
[6]) Heckel u. Schlagdenhauffen, Justs Jahresber. **1893**, II, 464.
[7]) J. König, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 3. Aufl. 1889.
[8]) Corenwinder u. Contamine, Justs Jahresber. **1879**, I, 934.
[9]) Meise, Chem.-Ztg. **5**, 651 [1881].

	Wassergehalt %	Rohfaser in d. wasserhaltigen Substanz %	Rohfaser in der Trockensubstanz %	Autor
		Rinden:		
Populus alba	6,5	—	36,42	Schaak[1])
Cinnamomum ceylanicum	10,4	18,59	20,76	König[2])
Colubrina reclinata	6,3	—	49,85	Elbome[3])
Sarcocephalus esculentus	—	—	61,8	Heckel und Schlagdenhauffen[4])
		Stamm von:		
Saccharum officinarum	75,41	7,04	28,6	König[2])
Tanne	13,87	—	59,99	H. Müller[5])
Pinus silvestris	12,87	—	53,27	H. Müller[5])
Eiche	13,12	—	39,47	H. Müller[5])
Rotbuche	12,57	—	45,47	H. Müller[5])
Betula alba	12,48	—	55,52	H. Müller[5])
Tilia europaea	10,10	—	53,09	H. Müller[5])
Populus nigra	12,10	—	62,77	H. Müller[5])
Salix	11,66	—	55,72	H. Müller[5])
Alnus glutinosa	10,70	—	54,62	H. Müller[5])

Über die Schwankungen des Cellulosegehaltes beim Fichtenholz zu verschiedenen Jahreszeiten hat R. Bader Versuche angestellt[6]). Die folgenden Daten zeigen den Rohfasergehalt in verschiedenen Perioden des Wachstums[7]):

	Trockensubstanz %	Trockensubstanz pro Pflanze g	Rohfaser %	Rohfaser pro Pflanze g
Bohnen	84,22	0,3885	6,65	0,0258
Pflanze nach 57 Tagen	87,17	0,7648	15,91	0,1217
„ „ 94 „	87,21	8,9246	23,00	2,0524
Beginn der Reife nach 120 Tagen	87,81	21,039	27,03	5,6874
Erbsen	85,56	0,1831	7,15	0,0131
Blühend nach 66 Tagen	90,99	1,0633	21,56	0,2266
Beginn der Reife nach 106 Tagen	90,02	10,915	19,57	2,1269
Hafer	89,22	0,0279	10,44	0,0029
Nach 29 Tagen	87,95	0,1170	16,09	0,0188
Blüte nach 64 Tagen	86,77	4,6728	24,56	1,1427
Reifung nach 93 Tagen	85,41	8,7206	22,71	1,9808

Der Einfluß der Beschattung auf die Menge der gebildeten Cellulose war bei den Versuchen von Thatcher ohne Bedeutung, denn der Rohfasergehalt zeigte bald geringe Zu-, bald Abnahme[8]).

---

1) Schaak, Justs Jahresber. **1892**, II, 407.
2) J. König, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 3. Aufl. 1889.
3) Elbome, Justs Jahresber. **1885**, I, 77.
4) Heckel u. Schlagdenhauffen, Justs Jahresber. **1885**, I, 88.
5) H. Müller, Pflanzenfasern. S. 150. — Cross u. Bevan, Cellulose. 1903. S. 176.
6) R. Bader, Chem.-Ztg. **19**, 856 [1895].
7) F. Goetze u. Pfeiffer, Landw. Versuchsstationen **47**, 59 [1869].
8) R. W. Thatcher, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**, 801 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1889.

Bildung: Cellulose der Getreidearten läßt sich in Furfuroide und in normale Cellulose zerlegen[1]).

Soll durch Einwirkung von Bacterium xylinum aus Glucose, Fructose und Mannit gebildet werden; doch beruht die Angabe wahrscheinlich auf einem Irrtum[2]), ebenso wie die Bildung aus Rohrzucker neben Fructose[3]).

Über die Bildung der Cellulose in den Pflanzen ist noch nichts Sicheres bekannt. Die Gegenwart von lebendem Protoplasma und Kontinuität mit dem Zellkern ist dazu unbedingt nötig[4]).

Die älteren Autoren sprachen von einer Ausscheidung der Plasma, später wurde die Ansicht vertreten, daß die äußerste Schicht der Plasma selbst direkt in Cellulose umgewandelt wird[5]). Doch sind die beiden Vorgänge nicht genügend definiert[6]). Straßburger[7]) nimmt bei der Ausbildung der ersten Teilungsmembran eine Ausscheidung der aktiven Filarplasma (Keimplasma), in anderen Fällen wieder (z. B. in die Mamelablasen von Azolla, bei der Bildung der Zellhautbalken von Caulerpa) eine direkte Verwandlung der Plasma in Cellulose an. Beim ersten Auftreten der Zellhaut wird eine den Verdickungsleisten genau entsprechende Zeichnung in den äußeren Protoplasmaschichten sichtbar[8]). In vielen Fällen wurde während der Cellulosebildung ein gesteigerter Stärkeverbrauch der umgebenden Gewebe beobachtet[9]). Wislicenus stellt sich die Cellulosebildung als eine einfache Gelierung der im Plasma vorgebildeten Cellulosesubstanz vor[10]).

Darstellung: Als Darstellungsmethoden können alle Verfahren, welche bei den Bestimmungsmethoden beschrieben sind, angewendet werden.

Zur Darstellung im großen erhitzt man die Rohstoffe (Holz usw.) mit Calciumbisulfitlösung unter Druck (Sulfitcellulose)[11]). Aufschließen der cellulosehaltigen Stoffe mit Bariumsulfid[12]) oder Behandlung mit heißen Metallchloridlösungen unter gleichzeitigem Durchleiten von elektrischem Strom soll auch gute Resultate geben[13]).

Durch Erhitzen von cellulosehaltigen Substanzen mit Phenolen oder phenolätherhaltigen Teerölen, welche bei hoher Temperatur sowohl Lignin als Harze auflösen[14]).

Pflanzenteile, welche viel Kieselsäure enthalten (Stroh), müssen zuerst mit $1^1/_2$ proz. Flußsäure bei gewöhnlicher Temperatur vorbehandelt werden[15]).

Für biochemische Versuche eignet sich Filtrierpapier von Schleicher und Schüll, welches als fast reine Cellulose angesehen werden darf. Gewöhnliches Filtrierpapier kann gereinigt werden durch Kochen mit $1^1/_4$ proz. Schwefelsäure und mit $1^1/_4$ proz. Kalilauge, Stehenlassen mit Essigsäure und gründliches Auswaschen[16]).

Bestimmung: Qualitativer Nachweis: Auf die Anwesenheit der Cellulose kann man aus der Unlöslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln und Reagenzien und aus der Lös-

1) Ch. Smith, Chem. News **73**, 228 [1896]; Journ. Chem. Soc. **69**, 804 [1896].

2) A. Brown, Journ. Chem. Soc. **50**, 432 [1886]; **51**, 643 [1887]. — Lousiana, Sugar Planter **31**, 305.

3) E. Durin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **82**, 1078; **83**, 128 [1899].

4) G. Klebs, Tageblatt d. 59. Versammlung deutsch. Naturf. u. Ärzte 1886; Untersuchungen a. d. botan. Inst. Tübingen **2**, 500 [1888]. — Palla, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **7**, 330 [1889]. — Acqua, Malpighia. 1891. S. 3. — Townsend, Jahrb. f. wissensch. Botanik **30**, 484 [1897].

5) G. Klebs, Tageblatt d. 59. Versammlung deutsch. Naturf. u. Ärzte 1886; Untersuchungen a. d. botan. Inst. Tübingen **2**, 500 [1888]. — Haberlandt, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **98** [1889]. — J. Clark, Report of Brit. Assoc. **62**, 761 [1892]; Justs Jahresber. **1892**, I, 530. — Tischler, Berichte d. Königsberger ökonom.-physiol. Gesellschaft 1899; Biolog. Centralbl. **21**, 247 [1901].

6) Tischler, Biolog. Centralbl. **21**, 247 [1901]. — Biedermann, Zeitschr. f. allgem. Physiol. **2**, 460 [1902].

7) Straßburger, Jahrb. f. wissensch. Botanik **31**, 573 [1893].

8) L. Dippel, Abhandl. d. Naturf. Gesellschaft Halle **10**, 53—68 [1868]. — Crüger, Botan. Ztg. **13**, 601—613 [1855].

9) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 584 [1905].

10) Wislicenus, Tharander forstl. Jahrbuch **60**, 313 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 919.

11) Verfahren von A. Mitscherlich u. Keller.

12) F. Fuchs, D. R. P. Kl. 29h 204 412, 11. Juli 1907 [25. Nov. 1908].

13) C. Kellner, D. R. P. 46 032, 14. Juli 1887. — J. Kitsée, D. R. P. 188 077, 13. Nov. 1904 [14. Sept. 1907].

14) F. A. Bühler, Die chemische Industrie **26**, 138 [1903].

15) R. Dietz, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 648 [1905].

16) H. Suringar u. B. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 709.

lichkeit in Kupferoxydammoniak bzw. Zinkchlorid und Salzsäure schließen. Sie gibt mit Chlorzinkjod eine charakteristische dunkelblaue bis violette Färbung. Man bereitet das Reagens durch Lösen von Zink in Salzsäure, Eindampfen der Lösung bis zu einem spez. Gew. 2, Versetzen von 90 Teilen dieser Lösung mit 6 Teilen einer 10proz. Lösung von Jodkalium und Sättigen des Gemisches mit Jod[1]). Weniger zu empfehlen sind die übrigen vorgeschlagenen Farbenreaktionen (s. dort).

Oft kann die mikroskopische Untersuchung zu Hilfe genommen werden, wobei die Cellulosefaser verschiedener Herkunft charakteristische Formen zeigen.

Trocknen zur Analyse[2]): Man kann Cellulose durch einfaches Ausbreiten im Exsiccator über Phosphorpentoxyd vollständig trocknen, doch dauert dieser Prozeß etwa 3—4 Wochen. Unter vermindertem Druck wird sie im besten Falle nach 20 Stunden wasserfrei, die so erhaltenen Zahlen stimmen aber sehr gut überein. Bei Anwendung von vorgewärmter trockner Luft kann die Gewichtskonstanz in 3—4 Stunden erreicht werden, doch sind dabei die Analysenfehler größer. Trocknen bei hohen Temperaturen bei Anwesenheit von Luft ist nicht ratsam, da die Cellulose eine langsame Zersetzung erleidet. Klason empfahl Trocknen bei 60° über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck[3]). Cross und Bevan[4]) und Schwalbe[5]) führen die Bestimmungen mit lufttrockner Substanz aus und trocknen eine besondere Probe gleichzeitig bei 100 bzw. 105—107°.

Quantitative Bestimmung[6]): Methoden, die zu einer vollkommenen und absolut genauen Bestimmung der Cellulose führen können, fehlen noch derzeit. Alle Methoden beruhen darauf, die Rohprodukte mit verschiedenen hydrolytisch oder oxydativ wirkenden Agenzien so lange zu behandeln, bis die Begleitstoffe entfernt werden und möglichst reine Cellulose zurückbleibt. Entweder sind aber die erhaltenen Celluloseprodukte unrein oder werden sie durch die Agenzien mehr oder weniger angegriffen, wobei Verluste eintreten[7]). Vor der Ausführung der Bestimmung ist die Entfernung der wasserlöslichen Stoffe, außerdem der Fette und Harze durch Behandeln mit kochendem Wasser bzw. Extraktion mit Alkohol und Benzol oder Äther erforderlich.

Sehr oft wird das von Fr. Schulze[8]) stammende Verfahren benutzt, indem die Substanz (1 T.) mit Kaliumchlorat (0,8 T.) und Salpetersäure (12 T.) mehrere Tage in geschlossenem Gefäße digeriert und der unlösliche Rückstand nach der Behandlung mit warmem, verdünntem Ammoniak und gründlichem Auswaschen gewogen wird. An Stelle der Salpetersäure wurde nicht mit besserem Erfolge Salzsäure (spez. Gew. 1,05) vorgeschlagen[9]). Die Methoden liefern ein ligninfreies Produkt, welches aber durch die lange Behandlung mit Säuren etwas angegriffen wird, wodurch schwankende Zahlen erhalten werden[10]).

Durch Zusammenschmelzen mit Ätzkali[11]), durch Erhitzen mit Glycerin allein[12]) auf 210° oder Glycerinkalilauge[13]) sind die Resultate nicht besser. Hochkonzentrierte Kalilauge greift die Cellulose stark an. Bei gleichzeitiger Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd wird die Cellulose in noch viel weitgehenderer und ganz unkontrollierbarer Weise zerstört[14]). Salpetersäure[15]), Salpeterschwefelsäure[16]) und salpetrige Säure[17]) können nicht ohne Gefahr

---

1) Cross u. Bevan, Cellulose an outline etc. London 1903. S. 15.
2) M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose. Berlin 1910. S. 10—20.
3) Klason, Chem.-Ztg. **27**, 585 [1903].
4) Cross u. Bevan, Textbook of Papermaking. 1907. S. 93.
5) C. Schwalbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1347 [1907].
6) M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose. 2. Aufl. Berlin 1910.
7) B. Tollens u. H. Suringar, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 712, 742. — M. Renker, Zeitschr. f. angew. Chemie **1910**, 193.
8) Fr. Schulze, Beiträge zur Kenntnis des Lignins. Rostock 1856; Chem. Centralbl. **1857**, 351. — Henneberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **146**, 130 [1868].
9) W. Hoffmeister, Landw. Jahrbücher **17**, 241 [1888]; **18**, 767 [1889].
10) B. Tollens u. H. Suringar, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 712, 742. — M. Renker, Zeitschr. f. angew. Chemie **1910**, 193.
11) C. Lange, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 293 [1890]; Zeitschr. f. angew. Chemie **1895**, 561.
12) M. Hönig, Chem.-Ztg. **14**, 868, 902 [1890].
13) S. Gabriel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 270 [1892].
14) A. Scheunert u. E. Lötsch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 219 [1910].
15) Cross u. Bevan, Cellulose an outline etc. London 1903. S. 97.
16) Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1188 [1891].
17) C. G. Schwalbe, D. R. P. 204 460, Kl. 55b.

an Verlusten angewendet werden. Kaliumpermanganat[1]) und Salpetersäure geben zu niedrige Werte und dabei wird viel Oxycellulose gebildet. Wasserstoffsuperoxyd[2]) ist nicht imstande, aus starkem, verholztem Material ligninfreie Cellulose herzustellen, außerdem verändert es die Cellulose. Kupferoxydammoniak[3]) löst teilweise auch Lignocellulose auf, infolgedessen nicht brauchbar.

Gute Resultate liefert die Behandlung mit Chlorgas[4]), wobei die Holzsubstanzen ein in Alkalisulfitlösung lösliches Lignonchlorid bilden und reine Cellulose zurückbleibt, wenn man die Substanz nicht länger als nötig chloriert. 1—2 g Substanz werden mit Wasser angefeuchtet und unter Umrühren $^1/_2$—1 Stunde einem reinen Chlorstrome ausgesetzt. Sobald Gelbfärbung eintritt, übergießt man mit wässeriger schwefliger Säure, wäscht aus und erwärmt mit einer 2 proz. Natriumsulfitlösung zum Sieden. Wenn nötig, wird die Operation öfter wiederholt, endlich kurze Zeit in der Kälte mit 0,1 proz. Permanganatlösung gebleicht, mit schwefliger Säure entfärbt und ausgewaschen[5]).

Sehr gut, aber zeitraubend ist im Wesen dieselbe Methode mit Anwendung von Brom statt Chlor[6]), aber die Vorbehandlung mit Calcium oder Magnesiumbisulfitlösung[7]) im Einschmelzrohr zwecks Verkürzung des Verfahrens gibt falsche Resultate.

Bei Nahrungsmittel- oder agrikulturchemischen Untersuchungen wird sehr oft die Rohfasermethode benützt, obwohl letztere noch oft zu pentosan- und meistens ligninhaltigen oder angegriffenen Produkten führt. Unter diesen ist sehr verbreitet das Weenderverfahren von Henneberg und Stohmann[8]): 3 g Substanz werden mit 200 ccm 1,25 proz. Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde gekocht, dekantiert und zweimal mit 200 ccm Wasser ausgekocht. Der Rückstand wird in ähnlicher Weise mit 1,25 proz. Kalilauge behandelt, zuletzt mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und die Asche abgezogen. Nimmt 2 Tage in Anspruch. Rascher ausführbare Modifikationen stammen von Fr. Holdefleiß[9]) usw. Oft enthalten die gewonnenen Produkte noch Proteine, welche man durch Ermittlung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl in Abzug bringt.

Zur Bestimmung einer möglichst pentosanfreien Rohfaser erhitzt man 3 g Substanz mit 200 ccm Glycerin (spez. Gew. 1,23), welches 2% konz. Schwefelsäure enthält, 1 Stunde im Autoklaven bei 137°, verdünnt nach dem Erkalten auf 400—500 ccm, kocht auf und filtriert die Rohfaser heiß[10]). Die Methode gibt niedrigere Werte als die übrigen Verfahren[11]), findet aber sehr verbreitete Anwendung und gibt brauchbare Vergleichszahlen. Um aus der so erhaltenen Rohfaser möglichst ligninfreie Cellulose zu erhalten, folgt eine Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, endlich zur Befreiung von Cutin wird es in Kupferoxydammoniak gelöst und mit Säuren ausgefällt[12]).

Zum Vergleich folgt eine Zusammenstellung der nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Celluloseausbeuten[13]).

---

[1]) Zeisel u. Stritar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1252 [1902].

[2]) Lebbin, Archiv f. Hyg. **28**, 214 [1897]. — Simon u. Lohrisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 56 [1904]. — Duschetsckin, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 56 [1904]. — J. König, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 780 [1903].

[3]) Hoffmeister, Landw. Jahrbücher **18**, 174 [1889].

[4]) Cross u. Bevan, Journ. Chem. Soc. **41**, 105 [1882]. — A. L. Dean u. G. E. Tower, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1119 [1907].

[5]) M. Renker, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 195 [1910].

[6]) H. Müller, Hoffmanns Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie **3**, 27 [1877].

[7]) Councler, Chem.-Ztg. **24**, 368 [1900]. — Klason, 5. Internat. Kongreß f. angew. Chemie (Bericht von O. N. Witt) **1**, 309 [1903].

[8]) J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 3. Aufl. 1906. S. 245.

[9]) Fr. Holdefleiß, Landw. Jahrbücher Suppl.-Bd., 103 [1877]. — H. Wattenberg, Journ. f. Landwirtschaft **21**, 273 [1880]. — H. Holldack, Chem.-Ztg. **27**, 1034 [1903]. — C. A. Browne jr., Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 315 [1903]. — R. W. Thatcher, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 1210 [1902]. — J. E. Halligan, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1792 [1908].

[10]) J. König, Untersuchungen landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 3. Aufl. 1906. S. 249. — W. Iwanowski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 1753 [1908]; Journ. f. Landwirtschaft **57**, 1 [1909].

[11]) M. Renker, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 197 [1910].

[12]) J. König, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **12**, 385 [1906].

[13]) M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose. Berlin 1910. S. 86; Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 195 [1910].

Verfahren	Material			
	Sulfitzellstoff %	Jute %	Holz %	Baumwolle %
Glycerinschwefelsäure nach König[1]	74,15	—	—	—
Chlorgas nach Cross und Bevan[2]	97,9	84,5	60,55	97,85
Konzentriertes Chlorwasser[3]	97,65	83,4	57,1	94,7
Verdünntes Chlorwasser[4]	98,0	81,1	—	96,8
Bromwasser nach H. Müller[5]	98,1	83,3	57,95	97,1
Dasselbe, modifiziert nach Klason[6]	96,6	80,6	51,85	95,45
Salpetersäure und Kaliumchlorat nach Schulze und Henneberg[7]	98,05	79,2	58,1	96,45
Salzsäure und Kaliumchlorat nach Hoffmeister[8]	98,25	82,5	57,15	96,15
Salpetersäure nach Cross und Bevan[9]	97,65	79,75	53,6	96,35
Salpetrige Säure[10]	98,2	80,65	55,8	98,85
Salpeter-Schwefelsäure nach Lifschütz[11]	—	—	43,35	—
Kaliumpermanganat und Salpetersäure nach Zeisel und Stritar[12]	90,6	70,95	40,2[13]	93,25
Kaliumpermanganat neutral[14]	98,5[13]	87,4[13]	—	—
Kaliumpermanganat und Essigsäure[14]	98,25	83,6	—	97,6
Kaliumpermanganat und Salzsäure[14]	97,9	82,9	43,0	96,65
Wasserstoffsuperoxyd[15]	96,05	—	—	96,55
Natriumhypochlorit[16]	97,4	83,4	50,5	96,8
Phenol[17]	90,75	79,4	51,9	94,2

Bestimmung der Kupferzahl[18]: Zur Charakterisierung verschiedener Celluloseearten kann das Reduktionsvermögen „Kupferzahl“ dienen. Zur Bestimmung derselben werden 3 g Cellulose mit 200 ccm Wasser angerührt, mit 100 ccm Fehlingscher Lösung $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler unter Rühren gekocht und filtriert. Jetzt löst man aus dem Rückstand das Cuprooxyd mit verdünnter 6,5proz. Salpetersäure aus, bestimmt im Filtrat elektrolytisch das Kupfer und rechnet den gefundenen Wert auf 100 g Cellulose um.

Physiologische Eigenschaften: Durch bakterielle Tätigkeit wird Cellulose oft abgebaut. Schon vor langer Zeit wurde das Auflösen der Zellwände bei faulenden Kartoffeln beobachtet[19]. Im Schlamme der Teiche und Sümpfe kommen Organismen vor, welche gleiche oder ähnliche Gärung der Cellulose hervorrufen, wie im Darmkanal der Pflanzenfresser[20]. Ähnliche Ver-

[1] J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 3. Aufl. 1906. S. 249.
[2] Cross u. Bevan, Journ. Chem. Soc. **41**, 105 [1882].
[3] Frémy u. Terreil, Bulletin de la Soc. chim. [2] **9**, 439 [1868].
[4] M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose. Berlin 1910. S. 48.
[5] H. Müller, Hoffmanns Bericht über d. Entwicklung d. chem. Industrie **3**, 27 [1877].
[6] Klason, 5. Internationaler Kongreß f. angew. Chemie (Bericht von O. V. Witt **1**, 309 [1903].
[7] Henneberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **146**, 130 [1868].
[8] V. Hoffmeister, Landw. Jahrbücher **17**, 241 [1888]; **18**, 767 [1889].
[9] Gross u. Bevan, Cellulose **1901**, 97.
[10] C. G. Schwalbe, D. R. P. Kl. 55b, Nr. 204 460. 11. Juni 1907 [24. Nov. 1908].
[11] Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1188 [1891].
[12] Zeisel u. Stritar, Berichte d. Dentsch. chem. Gesellschaft **35**, 1252 [1902].
[13] Ist wegen Ligningehalts unbrauchbar.
[14] M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose. Berlin 1910. S. 69.
[15] Lebbin, Archiv f. Hyg. **28**, 214 [1897]; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **3**, 539 [1900]. — Beck, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **3**, 159 [1900].
[16] König, Landw. Versuchsstationen **16**, 415 [1873]. — M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose. Berlin 1910. S. 78.
[17] D. R. P. 94 467. — F. A. Bühler, Die chem. Ind. **26**, 138 [1903].
[18] C. G. Schwalbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1437 [1907].
[19] Mitscherlich, Berichte d. Berliner Akad. **1850**, 102; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 305 [1850]; Journ. f. prakt. Chemie **50**, 44 [1850].
[20] S. unter Celluloseverdauung bei den Pflanzenfressern.

hältnisse liegen im Kloakenschlamme vor[1]). Die bakterielle Zersetzung der Cellulose im Flußschlamm, Acker-, Wiesen- und Walderde wurde auch eingehend untersucht[2]). Das von Trécul beschriebene und von Tieghem[3]) studierte Amylobakter ist kein Erreger der Cellulosegärung, dagegen ein anaerober, aus Flußschlamm isolierter Bacillus[4]). Die Cellulose ist der Wasserstoff- und der Methangärung fähig. Bei der ersteren entstehen Kohlensäure, Wasserstoff, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und wenig Ameisensäure. Methangärung tritt ein nach Abstumpfung der gebildeten Fettsäuren. Die Erreger sind in beiden Fällen einander sehr ähnlich; die Wasserstoffmikrobe wird durch Jod blau gefärbt. Die Methangärung der Cellulose ist die Hauptquelle des in der Natur vorkommenden Methans. Da die Inkubationszeiten beider Gärungen verschieden lang sind, so können die beiden Vorgänge durch kurz dauerndes Erhitzen des Impfmaterials getrennt werden[4]). Auch aerobe Organismen, zwar denitrifizierende Bakterien und eine Bodenbakterie (Bacillus ferrugineus) können Cellulose abbauen[5]).

Die Abbauprodukte der durch Bakterien erschlossenen Cellulose können als Energiequelle den stickstoffbindenden Bakterien dienen. Die Menge des an die Einheit der Energiequelle gebundenen Stickstoffs übertrifft die bei verschiedenen Zuckerarten und Stärke erhaltenen Resultate[6]).

Viele der höheren Pilze sind imstande, Cellulose zu lösen. Näher studierte Fälle sind Sclerotinia Libertiana (Peziza sclerotiorum)[7]), Botrytis cinerea[8]), viele holzbewohnende Pilze[9]), z. B. Merulius lacrimans[10]), Bulgaria inquinans[11]). Im Boden kommen viele Pilzformen vor, welche Cellulose hydrolysieren[12]). Nach H. Schellenberg wären Pilze unfähig, wahre Cellulose aufzulösen[13]). Zwischenprodukte des Abbaus wurden noch nicht isoliert.

Raupen des Wolfsmilchs- und Ligustenschwärmers können Cellulose nicht verdauen[14]). Der Darminhalt der Landschnecke (Helix pomatia) löst Cellulose auf[15]), das Hepatopankreas des Karpfen aber nicht[16]). Gänse[17]) und Hühner[18]) verdauen Cellulose nicht. Speichel, Magen-, Darmsaft von höheren Tieren, besonders Pflanzenfressern, lösen nur in Gegenwart von Spaltpilzen Cellulose[19]). Durch Aufkochen oder durch Filtration der Lösungen wird die lösende Wirkung aufgehoben[20]) oder stark geschwächt. 20 ccm Schafspeichel nach 4tägiger Einwirkung bei 40° auf 1 g Rohfaser, 0,5 g Cellulose nach König und 1 g Papiercellulose zeigten kein Lösungsvermögen[21]).

---

1) Popoff, Archiv f. d. ges. Physiol. **10**, 113 [1875].

2) Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 112 [1883]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 201, 401 [1886]; **11**, 257 [1887]. — J. Boehm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 634 [1875].

3) van Tieghem, Bulletin de la Soc. botan. **24**, 128 [1877]; **26**, 25 [1879]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **88**, 25; **89**, 5 [1879]. — A. Prezmowski, Botan. Ztg. **1879**, 409.

4) W. Omelianski, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 653 [1895]; **125**, 970, 1131 [1897]; Archives de Sc. biol. de St. Pétersbourg **7**, 411 [1900]; Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **8**, II, 193 [1902]; **11**, 370, 703 [1903]. — Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1410 [1908].

5) C. v. Iterson jun., Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **11**, 689 [1904]. — Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 887 [1903].

6) H. Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **23**, 300 [1909].

7) De Bary, Botan. Ztg. **44**, 419 [1886]. — Lafar, Technische Mykologie. S. 416 [1904/07].

8) Kissling, Hedwigia **28**, 227 [1889]. — J. Behrens, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **4**, 549 [1898].

9) R. Hartig, Lehrbuch der Baumkrankheiten. 2. Aufl. 1889. S. 161. — F. Czapek, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **17**, 166 [1899].

10) Ph. Kohnstamm, Beihefte z. botan. Centralbl. **10**, 116 [1901].

11) H. Biffen, Annals of Botany **15**, 127 [1901].

12) C. v. Iterson jun., Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **11**, 689 [1904].

13) H. Schellenberg, Arch. des Sc. Phys. et Nat. **20**, 574 [1905].

14) H. Lohrisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 243 [1906].

15) E. Müller, Archiv f. d. ges. Physiol. **83**, 619 [1901]. — Biedermann u. Moritz, Archiv f. d. ges. Physiol. **73**, 219 [1898].

16) E. Müller, Archiv f. d. ges. Physiol. **83**, 619 [1901]. — Knauthe, Zeitschr. f. Fischerei **5** [1897].

17) H. Weiske u. Th. Mehlis, Landw. Versuchsstationen **21**, 411 [1878]; **24**, 211 [1879].

18) v. Knieriem, Zeitschr. f. Biol. **21**, 67 [1885].

19) v. Hofmeister, Archiv f. wissensch. u. prakt. Tierheilkde. **7**, 169 [1881]; 11. Heft, 1 u. 2 [1885].

20) W. Ellenberger, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1906**, 139. — A. Scheunert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 9 [1906].

21) A. Scheunert, E. Lötsch u. W. Grimmer, Berliner tierärztl. Wochenschr. **25**, 826, 867 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1625.

Von den aufgenommenen Rohfasern scheiden Pflanzenfresser im Kot nur einen Bruchteil wieder aus, wie es folgende Tabelle beweist.

Tier	Futter	Ausnutzung der Rohfaser %	Autor
Ochse	Haferstroh	55	Henneberg und Stohmann[1])
	Weizenstroh	52	
	Kleeheu	39	
	Wiesenheu	60	
Ochse	Kleeheu	53,6	Kühn, Aronstein und Schulze[2])
	Wiesenheu	64,8	
	Haferstroh	63,8	
Kuh	Wiesenheu	60	Kühn u. Fleischer[3])
Hammel	Wiesenheu	53,9	v. Hofmeister[4])
	Wiesenheu	59,7	Henneberg[5])
	Eicheln	62,24	Weiske[6])
	Haferstroh	47,48	Weiske, Schulze und Flechsig[7])
	Bohnenschrot	52,74	
	Wiesenheu + Erbsen	62,2	Lehmann[8])
	Wiesenheu + Gerstenschrot	55,8	Henneberg und Pfeiffer[9])
	Wiesenheu + Gerstenschrot	60,6	
	Reisfuttermehl	34,37	Lehmann u. Vogel[10])
Pferd	Hafer + Heu + Strohhäcksel	20,04	Hofmeister[4])
Ziege	Wiesenheu	58	Stohmann[11])
	Wiesenheu	60	Wilsing[12])
Schaf	Wiesenheu + Haferstroh + Rüben	40	v. Hofmeister[13])
Schwein	Wicken + Hafer	48,87	Weiske[6])
Kaninchen	Filtrierpapier	54,3	v. Knieriem[14])
	Filtrierpapier	28,08	
	Sägespäne	20,49	
	Nußschalenpulver	5,03	
	Strohrohfaser	22,59	
	Kleeheukotrohfaser, welche bereits einmal den Darmkanal passiert hat	40,79	
	Kleeheukotrohfaser, welche den Darm bereits zweimal passiert hat	22,04	

[1]) Henneberg u. Stohmann, Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer. 2. Heft. 1864.
[2]) Kühn, Aronstein u. Schulze, Journ. f. Landwirtschaft **14** [1866].
[3]) Kühn u. Fleischer, Landw. Versuchsstationen **11**, 129 [1869].
[4]) v. Hofmeister, Landw. Versuchsstationen **6** [1864].
[5]) Henneberg, Neue Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer. 1870. 1. Heft.
[6]) Weiske, Landw. Versuchsstationen **15** [1872].
[7]) H. Weiske, B. Schulze u. E. Flechsig, Zeitschr. f. Biol. N. F. **4**, 373 [1886].
[8]) F. Lehmann, Journ. f. Landwirtschaft **37**, 251 [1889].
[9]) Henneberg u. Pfeiffer, Journ. f. Landwirtschaft **38**, 165 [1890].
[10]) Lehmann u. Vogel, Journ. f. Landwirtschaft **38**, 215 [1890].
[11]) Stohmann, Journ. f. Landwirtschaft **16**, [1868]; Zeitschr. f. Biol. **6**, 204 [1870].
[12]) Wilsing, Zeitschr. f. Biol. N. F. **3**, 625 [1885].
[13]) v. Hofmeister, Landw. Versuchsstationen **11** [1868].
[14]) v. Knieriem, Zeitschr. f. Biol. **21**, N. F. **3**, 67 [1885].

Das Schicksal der dabei verschwundenen Rohfasermengen ist noch nicht genügend bekannt. Die Zersetzung der Cellulose vollzieht sich entschieden unter dem Einfluß von Mikroorganismen, wobei ein Gärungsprozeß eingeleitet wird[1]), ähnlich wie es auch im Kloakenschlamm beobachtet wurde[2]). Die Gärung beginnt im Pansen, wird im Labmagen unterbrochen und setzt sich im Dickdarm fort[3]). Es bildet sich Methan und flüchtige Fettsäuren, wodurch der ursprüngliche Nährwert der Cellulose bedeutend herabsinken soll[1]). Das Auftreten des Methans im Darm kann aber nicht ausschließlich der Cellulose zugeschrieben werden[4]). 266 g Cellulose wären 100 g Fett isodynam[5]), doch ist dieser Wert wahrscheinlich zu hoch[6]).

Die Gärungswärme und die flüchtigen Fettsäuren kämen dabei dem Organismus auch zugute[7]). Vielleicht werden die Abbauprodukte der Cellulose noch vor der Gärung resorbiert[5]), und dabei helfen lösend die mit der Nahrung zugeführten Enzyme, welche z. B. in dem Samen der Gramineen vorhanden sind[8]). Doch konnte bei der Verdauung kein Zucker nachgewiesen werden[9]). Nach einigen Experimenten kommt der Cellulose eiweiß- und fettsparende Wirkung zu, zwar wären 100 g Cellulose mit 75 g Rohrzucker gleichwertig[10]). Nach O. Kellner zeigten sich mit 100 g verdaulicher Stärke isodynam: 103 g Strohstoff, 108 g Wiesenheu, 100 g Haferstroh und 113 g Weizenstroh[11]). Andere Versuche sprechen wieder dagegen[12]). Für Pferde sollte die Celluloseverdauung ohne Bedeutung sein[13]). Der Blinddarm spielt bei Kaninchen eine wichtige Rolle bei der Ausnutzung cellulosehaltiger Stoffe[14]). Die Beteiligung eines noch unbekannten Cellulosefermentes bei der Verdauung ist nicht ausgeschlossen[15]). Auch Omnivoren können teilweise Cellulose verdauen. Bestimmungen über Celluloseausnützung des Menschen auch in verschiedenen Zuständen des Organismus sind vorhanden und zusammengestellt[15]).

Einige der wichtigeren Angaben enthalten folgende Tabellen, in welchen die angeführten Cellulosebestimmungen durch Behandeln des Untersuchungsobjektes mit 50proz. Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd und Fällen der Cellulose mit Alkohol ausgeführt wurden. Die Methode läßt viel zu wünschen übrig, sie gestattet aber eine Vergleichung der Resultate.

Bei chronischer Obstipation ist die Ausnutzung der Cellulose besser als normal, bei Gärungsdyspepsie weniger, obwohl im ersten Falle wenig, im zweiten viel Bakterien vorhanden sind. Letztere Versuche sprechen gegen die Gärungstheorie. Auf Diabetes wirkt Cellulose nicht nachteilig, und es gelingt, ungefähr 2 g pro Tag zur Resorption zu bringen, ohne vermehrte Ausscheidung von Zucker oder Aceton[16]). Bei Herbivoren, aber auch bei Omnivoren befördert die Cellulose oft rein mechanisch die Peristaltik[17]). Hunde sollten auch in geringem Grade Cellulose verdauen[18]), was aber von anderen Seiten abgeleugnet wird[19]). Der Widerspruch beruht wahrscheinlich auf der Angreifbarkeit der Cellulose bei den Bestimmungsmethoden. Igel ist auch unfähig, Cellulose zu verdauen[17]).

---

[1]) Tappeiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 999 [1882]; **16**, 1734, 1742 [1883]; Zeitschr. f. Biol. **20**, 52 [1884]; **24**, 105 [1888]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 303 [1882]. — Zuntz, Archiv f. d. ges. Physiol. **49**, 477 [1891]. — Müller, Archiv f. d. ges. Physiol. **83**, 619 [1901].

[2]) Popow, Archiv f. d. ges. Physiol. **10**, 113 [1875].

[3]) P. Holdefleiß, Centralbl. f. Agrikulturchemie **25**, 372 [1896].

[4]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 401 [1886]. — Henneberg u. Pfeiffer, Journ. f. Landwirtschaft **38**, 165 [1890].

[5]) Henneberg u. Stohmann, Zeitschr. f. Biol. **21**, 613 [1886].

[6]) Mallèvre, Archiv f. d. ges. Physiol. **49**, 460 [1891].

[7]) Wilsing, Zeitschr. f. Biol. **21**, N. F. **3**, 625 [1885]. — Mallèvre, Archiv f. d. ges. Physiol. **49**, 460 [1891]. — E. v. Wolff, Die rationelle Fütterung der landwirtschaftlichen Nutztiere. 5. Aufl.

[8]) H. Brown, Journ. Chem. Soc. **61**, 352 [1892].

[9]) E. Müller, Archiv f. d. ges. Physiol. **83**, 618 [1901]. — G. Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **13**, 6 [1905]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1903**, 500.

[10]) v. Knieriem, Zeitschr. f. Biol. **21**, 67 [1885]; **24**, 293 [1888]. — Lehmann, Journ. f. Landwirtschaft **37**, 251 [1889]. — Lehmann u. Vogel, Journ. f. Landwirtschaft **37**, 281 [1889].

[11]) O. Kellner, Chem.-Ztg. **23**, 828 [1899].

[12]) H. Weiske, B. Schulze u. E. Flechsig, Zeitschr. f. Biol. **22**, 373 [1886].

[13]) E. v. Wolff, Landw. Jahrbücher **16**, Supplement III [1887].

[14]) W. Ustjanzev, Biochem. Zeitschr. **4**, 154 [1907].

[15]) H. Lohrisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 200 [1906].

[16]) A. Schmidt u. H. Lohrisch, Deutsche med. Wochenschr. **33**, 1938 [1907].

[17]) V. v. Knieriem, Zeitschr. f. Biol. **21**, 67 [1885].

[18]) H. Lohrisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 243 [1906].

[19]) A. Scheunert u. E. Lötsch, Biochem. Zeitschr. **20**, 10 [1909]. — v. Knieriem, Zeitschr. f. Biol. **21**, 67 [1885]. — A. Scheunert, E. Lötsch u. W. Grimmer, Berliner tierärztl. Wochenschr. **25**, 826, 867 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1625.

Dauer des Versuchs	Nahrung	Rohfaser-gehalt der Nahrung	Rohfaser-gehalt des Kotes	Ausnutzung %	Autor
3 Tage	Möhrengemüse, Selleriesalat, Kohlgemüse	37,48	13,96	62,7	Weiske[1])
	Möhrengemüse, Selleriesalat, Kohlgemüse	31,06	16,37	47,3	
1 Tag	Gekochte Schwarzwurzel	3,367	3,220	4,4	v. Knieriem[2])
3 Tage	Brot aus geschältem Roggen	20,24	14,72	27,3	Wicke[3])
	Brot aus ungeschältem Roggen	27,9	25,9	7,1	
4 Tage	Rademanns Cellulosebrot, daneben Fleisch, Eier, Butter, Rahm, Zucker	137,1	80,1	58,2	Bárány[4])
1 Tag (Frau)	Kohlrabi	3,244	0,678	79,1	Lohrisch[5])
	Spinat	1,892	0,180	90,5	
	Weißkraut	2,457	0	100	
	Linsen	5,703	3,137	4,5	
1 Tag (Mann)	Kohlrabi	5,25	0,036	99,5	Lohrisch
	Weißkraut	1,46	0,265	81,8	
	Möhren	2,369	0,296	95,4	

Diagnose	Cellulosegehalt der Nahrung	Cellulosegehalt des Kotes	Ausnutzung %
Normale	2,675	Mittelwert von 5 Versuchen 1,127	57,9
Diabetes mit normalem Magen	13,38	2,85	78,7
Chronische, habituelle Obstipation	2,638	Mittelwert aus 6 Versuchen 0,4934	81,4
Gärungsdyspepsie	2,675	Mittelwert aus 2 Versuchen 1,671	37,8
Fettstuhl bei Ikterus	2,675	1,93	27,8
Fettstuhl bei Pankreas-erkrankung	2,675	2,117	20,9
Gastrogene Diarrhöe bei Achylia gastrica	3,133	2,203	29,5

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sorgfältig gereinigte Cellulose kann durch langsame Ausscheidung aus kupferoxydammoniakalischen Lösungen in Sphärokrystallen erhalten werden[6]). Man kann auch in mikroskopischen Schnitten die Cellulose zur Krystallisation bringen, wenn man sie nach der Behandlung mit Kupferoxydammoniak vorsichtig zuerst mit Ammoniak, dann mit Wasser auslaugt[6]). Die Krystallisation der Cellulose wurde

[1]) Weiske, Zeitschr. f. Biol. **6**, 456 [1870].
[2]) V. v. Knieriem, Zeitschr. f. Biol. **21**, 67 [1885].
[3]) Wicke, Archiv f. Hyg. **11**, 335 [1890].
[4]) Bárány, Wiener med. Wochenschr. **1902**, 412.
[5]) H. Lohrisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 243 [1906].
[6]) E. Gilson, La Cellule **9**, 397 [1893]. — Johnson, The Botanical Gazzette **20**, 16 [1895].

in neuerer Zeit angezweifelt und auf Verwechselung mit Kupferchlorürkrystallen zurückgeführt[1]), wahrscheinlich aber ohne Grund.

Dichte der Baumwolle 1,27, des Flachses 1,45[2]), der reinen Cellulose in Wasser 1,61, in Alkohol und Benzol 1,56—1,58[3]). Brechungsvermögen n_D = 1,531[3]). Drehungsvermögen in Kupferoxydammoniaklösung nach links und schwankt stark, je nach der Konzentration der Lösung: 1 g Cellulose in 100 ccm Schweizers Reagens dreht im 2-dm-Rohr etwa —20°[4]). Die Aktivität könnte nach Béchamp vielleicht auf eine tiefergreifende Zersetzung zurückgeführt werden[5]). Aus den Untersuchungen von Hönig und Schubert über das Drehungsvermögen der Cellulosedextrine kann man vermuten, daß der Cellulose ein geringes oder kein Drehungsvermögen zukommt[6]).

Die Baumwollfasern zeigen im Polarisationsmikroskop, daß die Längsachse der in der Faserfläche wirksamen Elastizitätsellipse mit der Faserrichtung einen zwischen 0° und 45° gelegenen Winkel einschließt, und daß ihre Richtung in der Regel von links nach rechts oben ansteigt, also linksläufig ist. Bei vielen Fasern ändert sich die Längsachse der wirksamen Elastizitätsachse oft sprunghaft, indem die linksläufige Richtung durch eine nur 15—20 μ breite neutrale Stelle, an der sie parallel zur Faser liegt, ohne weiteres in die entgegengesetzte Richtung umschlägt. Für die mikroskopische Prüfung dieses Verhaltens empfiehlt es sich, die Faser mit einer konz. wässerigen Lösung von Chloralhydrat aufzukochen. Der Grad der Mercerisation und die Spannung während derselben ist ohne Einfluß. Die anormale Doppelbrechung der Baumwollfaser, wie es aus der ultramikroskopischen Untersuchung nach der Einwirkung von Kupferammoniak hervorgeht, hängt mit dem teils spiraligen, teils irregulären Verlauf der Micellen zusammen[7]).

Spezifische Wärme trockner Cellulose 0,366, mit 7% Wassergehalt 0,41[8]). Verbrennungswärme 4223 Cal.[9]), 4,1586—4,1889 Cal. pro Gramm[10]). Dielektrizitätskonstante von trockner Cellulose bei 20°: 6,7, bei 70°: 7,5, die dielektrische Festigkeit etwa 500000 Volt/cm[11]). In Gegenwart von Wasser wirkt Cellulose als Elektrolyt, indem das Metall der Anode angegriffen, in der Richtung des Stromes fortbewegt und in der Cellulose in gebundener Form abgelagert wird[12]). Bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff wird wenig Stickstoff fichsiert unter gleichzeitiger Zersetzung[13]).

Absorbiert die atmosphärische Feuchtigkeit mit einer Temperaturzunahme[14]). Das Wasser bildet in der Cellulose eine feste Lösung, was wahrscheinlich große physiologische Bedeutung hat[15]).

Beim Ansteigen von wässerigen Lösungen im Filtrierpapier eilt das Wasser dem gelösten Stoffe vor, und die relative Steighöhe des letzteren ist für verschiedene Stoffe verschieden groß[16]). Diese Beobachtungen wurden weiter verfolgt und insbesondere für analytische Zwecke, z. B. für die Erkennung verschiedener Farbstoffe benützt[17]). Schönbein erklärt diese Vor-

---

[1]) H. de Mosenthal, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 292 [1904].

[2]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 39 [1840].

[3]) H. de Mosenthal, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 443 [1907].

[4]) A. Levallois, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **98**, 732 [1884]; **99**, 1122 [1884]; **100**, 456 [1885].

[5]) A. Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **99**, 1027 [1884]; **100**, 368 [1885].

[6]) Hönig u. St. Schubert, Monatshefte f. Chemie **6**, 708 [1885]; **7**, 455 [1886].

[7]) A. Herzog, Zeitschr. f. Chemie u. Industrie der Kolloide **5**, 246 [1910].

[8]) G. Fleury, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 437 [1900].

[9]) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 708 [1900].

[10]) J. A. Fries, Bulletin No. 94 der U. S. Departement of Agricultur **1** [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1510.

[11]) A. Campbell, Proc. Roy. Soc. **78**, Serie A, 196 [1906].

[12]) C. Cross, J. Bevan u. C. Beadle, Chem. News **71**, 121 [1895]; Journ. Chem. Soc. **67**, 433 [1895].

[13]) M. Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 677 [1898].

[14]) Cl. Beadle u. O. W. Dahl, Chem. News **73**, 180 [1896].

[15]) O. Masson, Proc. Roy. Soc. **74**, Serie A, 230 [1904]. — O. Masson u. E. S. Richards, Proc. Roy. Soc. **78**, Serie A, 412 [1906]. — M. W. Trawers, Proc. Roy. Soc. **79**, Serie A, 204 [1907].

[16]) Schönbein, Poggendorffs Annalen **114**, 275—280 [1885].

[17]) Bayley, Journ. Chem. Soc. **33**, 1, 304 [1878]; Chem. News **37**, 211 [1878]. — Lloyd, Chem. News **51**, 51 [1885]. — Goppelsröder, Mitteilungen des k. k. techn. Gewerbe-Museums, Sektion f. chem. Gewerbe 1888 u. 1889; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 604 [1887]; Romens Journ. **2**, Nr. 1 [1887].

gänge durch Capillarität. Ostwald[1]) vergleicht sie der Wirkung der porösen Kohle. Bei manchen Farbstoffen ist eine Verwandtschaft zur Cellulose ganz sicher, aber bei einfachen anorganischen Salzen wird die Scheidung von Lösungsmitteln und gelöstem Stoff durch die verschiedene Diffussion der gelösten Stoffe bewirkt, wie es Emil Fischer und E. Schmidmer in einer großen Reihe von Versuchen festgestellt haben[2]). Adsorptionsversuche mit einer großen Anzahl verschiedener Substanzen hat in der neuesten Zeit Zd. H. Skraup[3]) mitgeteilt. Es wurden meist mit einem Indicator (Lackmus, Kongo, Azolithmin) gefärbte Filtrierpapierstreifen 10 mm tief in die zu untersuchende Lösung eingetaucht und die Höhe bestimmt, bis zu welcher gleichzeitig das Wasser und der den Indicator färbende Stoff aufsteigen, wenn die Steighöhe des Wassers 100 mm über den Flüssigkeitsspiegel betrug. Die Steighöhe wird von dem Feuchtigkeitsgrade des Papiers nicht merklich beeinflußt, wohl aber von dem der umgebenden Luft. Der Grad des Zurückbleibens des gelösten Stoffes hinter dem Wasser hängt vom gelösten Stoff und von der Konzentration ab. Der Einfluß von Vorbehandlungen und Art des Papiers, die Adsorption in anderen Medien usw. wurde auch untersucht. Die Adsorption von Farbstoffen hat ausführlich Weber behandelt[4]).

Cellulose absorbiert aus alkoholischen Lösungen sehr leicht Zucker[5]) und reichliche Mengen (7—8%) Tannin, besonders schnell aus heißen und konz. Lösungen. Gefällte Cellulose absorbiert das meiste[6]). Scharfe Trocknung hindert die Absorption[7]).

Fixiert alle Metalle, die einen deutlich basischen Charakter besitzen[8]). Einige Metallsalze besitzen ein starkes Quellungsvermögen, so basisches Bleiacetat, wobei eine Bleiverbindung der Cellulose entsteht[9]) und besonders Thulets Lösung (Kaliumjodomercurat). Ein Schleichersches Filter bläht sich in dieser Lösung zu einer Dicke von 4,5 mm. Nach dem Auswaschen mit Natriumjodidlösung zieht sich beim Trocknen zu einer hornartigen Masse zusammen[10]).

Löslichkeit: Cellulose ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Sie ist aber löslich in Schweizers Reagens (Kupferoxydammoniaklösung)[11]), welches aber früher schon von Mercer[12]) benutzt wurde. Dieses wird durch Fällen einer mit Salmiak versetzten Kupfersulfatlösung mit Natronlauge und Eintragen des sorgfältig ausgewaschenen Kupferoxydhydratniederschlages in konz. Ammoniak dargestellt[13]). Eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalzen kann auch Anwendung finden[14]). Ebenfalls eine Auflösung von Kupferspänen in Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff[15]). Die Löslichkeit der Cellulose kann beschleunigt und gesteigert werden durch Vorbehandlung mit konz. Alkalien[16]) (dann gehen bis über 8% Cellulose in Lösung)[17]), schwefligsaure Salze oder Chlor[18]). Aus den Lösungen wird durch Säuren (selbst Kohlensäure), Salze, Zucker, viel Wasser Cellulose in Form von Azidcellulose ausgefällt. Metallisches Zink fällt aus der Lösung Kupfer und hält die Cellulose in Lösung[15]). Ammoniakalisches Kupfercarbonat empfiehlt sich noch besser zur Auflösung der Cellulose, und die Lösungen sind besser haltbar[19]).

---

[1]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. [1893] I, S. 1096.
[2]) E. Fischer u. E. Schmidmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 156 [1892].
[3]) Zd. H. Skraup, Monatshefte f. Chemie **30**, 773—824 [1910].
[4]) C. O. Weber, Journ. Soc. Chem. Ind. **10**, 896 [1891]; **12**, 650 [1893].
[5]) H. Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **23**, 1013 [1906].
[6]) E. Knecht u. J. Kerschaw, Journ. Soc. Chem. Ind. **11**, 129 [1892]. — G. v. Georgiewics, Mitteilungen des k. k. technolog. Gewerbemuseums Wien [2] **8**, 362 [1898].
[7]) S. H. Higgins, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 188 [1909].
[8]) H. Devaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 58 [1901].
[9]) A. Vogel, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1858**, 481.
[10]) Duboin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 388 [1905].
[11]) E. Schweizer, Journ. f. prakt. Chemie **76**, 109, 344 [1857]. — H. Baubigny, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 1616 [1887].
[12]) Cross u. Bevan, Cellulose en outline etc. 1903. S. 13.
[13]) Neubauer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **14**, 196 [1875].
[14]) Maumené, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **95**, 223 [1882].
[15]) E. Mulder, Jahresber. d. Chemie **16**, 566 [1863].
[16]) M. Fremery, J. Urban u. E. Bronnert, D. R. P. 119 098, 9. Mai 1899 [19. März 1901]. — Société générale de la soie artificelle Linkmeyer, D. R. P. 183 153, 3. Juni 1904 [5. April 1907].
[17]) E. Berl, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. u. Sprengstoffwesen **4**, 81 [1909].
[18]) M. Fremery u. J. Urban, D. R. P. 111 313, 17. März 1900.
[19]) E. Bronnert, M. Fremery u. J. Urban, D. R. P. 119 230, 10. Juli 1900 [19. März 1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 808.

Eine konz. Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak löst Cellulose auch ziemlich leicht auf[1]).

Zinkchlorid in der doppelten Menge Salzsäure löst rasch ohne Hydrolyse und Zersetzung[2]). Zinkchlorid allein wirkt zuerst stark quellend, dann lösend. Vorbehandlung mit Ätzkali begünstigt auch in diesem Falle die Auflösung beträchtlich[3]).

Verhalten beim Erhitzen: Beim Erwärmen von Cellulose auf und über 100° wird sie schon verändert[4]), so daß die nachfolgenden chemischen Einwirkungen energischer werden[5]). Zuvor bei hoher Temperatur getrocknete Cellulosen geben beim Kochen mit Säuren mehr d-Glucose ab[6]). Während des Erhitzens bildet sich bei Sauerstoffgegenwart teilweise Oxycellulose[7]). Äußerlich läßt sich bei derartiger Behandlung noch keine Veränderung erkennen[8]), doch beziehen sich diese Angaben ausschließlich auf Baumwolle in Form von reinem Filtrierpapier, Watte oder Geweben[9]). Nach verschiedenen Autoren bemerkt man über 150° Gelbfärbung, bei 200° wird die Cellulose tiefbraun. Eine Gasentwicklung läßt sich schon bei 140—150° nachweisen[10]). Die auf 100° erhitzte Baumwolle wird rauh und brüchig, doch nimmt sie bei gewöhnlicher Temperatur das verlorene Wasser auf und gewinnt ihre früheren mechanischen Eigenschaften zurück. Bei Temperaturen, die an der Grenze der Verkohlung liegen, tritt ein Gesamtverlust von 12—14% ein, welcher nach dem Abkühlen nicht mehr ausgeglichen wird[11]).

Erhitzen auf 100° in inerten Gasen ruft eine Depolymerisation hervor[7]). Bei der exothermisch verlaufenden trocknen Destillation gab Baumwolle 38,82% Kohle, 10,35% CO_2, 0,17% Äthylen, 4,15% Kohlenoxyd, 0,27% Methan, 0,07% Aceton, 1,39% Essigsäure, 5,14% organische Substanz, 4,18% Teer, 34,52% Wasser. Kiefern-, Fichten-, Birken- und Buchencellulosen zeigten etwas abweichende Resultate besonders in den Ausbeuten an Essigsäure[12]). Die Angabe über die Bildung von Methylalkohol[13]) ist ein Irrtum. Über die Destillationen mit überhitztem Wasserdampf liegen eingehende Untersuchungen von Büttner und Wislicenus vor[14]).

In der Kolumne I der folgenden Tabelle sind die Resultate einer gewöhnlichen Destillation, in den zwei übrigen, Destillationen mit überhitztem Wasserdampf angeführt, zwar bezieht sich II auf eine Anfangstemperatur von 250° und eine Endtemperatur von 460°, und III auf eine möglichst rasche Erhöhung der Temperatur. Die Zahlen sind auf 100 g Cellulose umgerechnet.

	I	II	III
Destillat	54 ccm	58,8 ccm	30,0 ccm
Gase	3830 ccm	4900 ccm	89,349 ccm
Kohle	20,07%	23,01%	—
Teer	5,97%	4,08%	—
Essigsäure	2,76%	2,82%	1,7%
Reduzierende Substanzen	7,56%	13,44%	5,18%
Ketone	0,04%	0,17%	Spuren

[1]) M. Rosenfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 956 [1879].

[2]) C. Cross u. J. Bevan, Chem. News **63**, 66 [1891].

[3]) E. Bronnert, D. R. P. 118 836, 8. Aug. 1899 [7. März 1901] und D. R. P. 118 837, 15. Mai 1900 [8. März 1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 714.

[4]) Lepsius u. Kirchner, Das Papier, 3. Aufl. 1893. S. 616. — Suringar u. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 749.

[5]) H. Hoffmann, Diss. Göttingen 1906. — Lepsius u. Kirchner, Das Papier, 3. Aufl. S. 616. — Hilaire de Chardonnet, D.R.P. 64 031 [1891]. — E. Berl, D.R.P. 199 885 (5. April 1907).

[6]) Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 391 [1892]. — H. Hoffmann, Diss. Göttingen [1906].

[7]) E. Berl, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **4**, 81 [1909].

[8]) Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 15 [1871]. — Zacharias, Zeitschr. f. Farben- u. Textilindustrie **2**, 234 [1903]. — Grosseteste u. Scheurer, Wagners Jahresber. **1883**, 1052. — Will, Mitteilungen a. d. Zentralstelle f. wissensch.-technolog. Untersuchungen **4**, 13 [1904]. — Büttner u. Wislicenus, Journ. f. prakt. Chemie [2] **79**, 194 [1909].

[9]) M. Renker, Über Bestimmungsmethoden der Cellulose. Berlin 1910. S. 12.

[10]) Büttner u. Wislicenus, Journ. f. prakt. Chemie [2] **79**, 194 [1909].

[11]) Kuhn, Die Baumwolle. Wien 1892. S. 130.

[12]) P. Clason, G. v. Heidenstam u. E. Norlin, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 1205 [1909].

[13]) Chorley u. Ramsay, Journ. Soc. Chem. Ind. **11**, 872 [1892]. — Cross u. Bevan, Cellulose en outline etc. 1903. S. 69.

[14]) Büttner u. Wislicenus, Journ. f. prakt. Chemie [2] **79**, 177—235 [1909].

Verhalten gegen Wasser: Reine Cellulose gibt beim Kochen mit Wasser Spuren Zucker ab. Unter einem Druck von 10 Atmosphären beträgt die Menge des Zuckers 13$^1/_2$% der Cellulose, wovon 5$^1/_2$% Glucose wäre. Dreistündiges Erhitzen bei 20 Atmosphären hydratisiert die Cellulose, und die Lösung enthält wenig Zucker[1]). Beim Erhitzen auf 200° im Rohr mit Wasser bildet sich unter starker Bräunung Kohlensäure, Ameisensäure[2]) und falls Glasgefäße zur Anwendung kommen, durch die Einwirkung gelöster Alkalien Pyrocatechin und Protocatechusäure. Die beiden letzteren Produkte waren beim Erhitzen im Platinrohr nicht nachweisbar[3]).

Verhalten gegen Alkalien: Cellulose nimmt aus Alkalilösungen Alkali auf, zwar weniger bei niedriger Temperatur. Die Cellulosearten verschiedenen Ursprungs haben unter sonst gleichen Bedingungen sehr verschiedene Adsorptionseigenschaften für Alkalien[4]). Gegenwart von Kochsalz und Vorbehandlung mit Alkalien befördern die Aufnahmefähigkeit bei derselben Konzentration der Lauge[5]) (100 g Baumwolle nehmen aus einer 3 proz. Lauge 4,4 g NaOH auf, wenn die Lauge mit Kochsalz gesättigt ist, 6,4 g)[5]). Beim Eintauchen von Celllulose in Kalilauge bei 13° findet eine Wärmeentwicklung von 0,74 Cal. pro 100 g statt[6]). Cellulose (Watte) nimmt bei 0° 3,82% aus einer $^1/_5$ n-Barytlösung und 2,18% einer $^1/_{10}$ n-Strontianlösung auf[7]). Durch Alkalien wird die Cellulose mercerisiert[8]). Dabei erleidet sie Veränderungen in Struktur und in chemischen Eigenschaften. Die einzelnen Fäden werden dicker und zugleich durch Schrumpfung kürzer. Die Zentralkanäle der Zellen verschwinden oft. Gleichzeitig wird die Festigkeit der Fäden von 13 auf etwa 22 erhöht. Die chemische Veränderung zeigt sich in einer stark erhöhten Affinität gegen Farbstoffe. Bei der Mercerisation wird die Cellulose wahrscheinlich in Hydratcellulose übergeführt. Dabei soll das ursprüngliche Cellulosemolekül je nach der Konzentration der Lauge in verschiedenem Maße zerkleinert werden. Außerdem bilden sich wahrscheinlich leicht zersetzliche Alkaliverbindungen der Cellulose. Der Mercerisationsgrad (siehe Hydratcellulose) beträgt bei reiner Baumwolle 1%, für Sulfitzellstoff 1,2%, Togo-Baumwolle 1,4%, Natronzellstoff 1,6%, für ägyptische Baumwolle 1,6%, für Sulfatcellulose 1,7% und für Filtrierpapier 1,6%[5]). Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali tritt keine Mercerisation ein[9]). In alkoholischer Lösung wird viel mehr Alkali aufgenommen als in wässeriger Lösung, und die Aufnahmefähigkeit nimmt mit der Konzentration des Alkohols zu[10]). Gegenwart von Kochsalz wirkt auf die Mercerisation nicht günstig[11]). Beim Kochen von Cellulose mit Alkalien verschiedener Konzentration bei Gegenwart von Luftsauerstoff bildet sich wahrscheinlich Oxycellulose[12]), wobei Verluste eintreten, die für 5- und 10 proz. Natronlauge bestimmt worden sind[13]). Unter Druck greifen wässerige Alkalilösungen Cellulose stark an. Unter 1 Atmosphäre löst eine 3 proz. Lösung von Natronlauge 12,1%, unter 5 Atmosphären 15,4 und unter 10 Atmosphären 20,3%, eine 8 proz. Lösung unter 1 Atmosphäre 22,0%, unter 5 Atmosphären 58% und unter 10 Atmosphären Druck 59% auf[14]). Beim Erhitzen mit Ätzkali auf 240° entstehen Oxalsäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin, außerdem Ameisensäure, Essigsäure und Wasserstoff[15]).

Mit Barythydrat auf 150—180° erhitzt, gibt Cellulose Gärungsmilchsäure neben wenig Ameisensäure, Propionsäure, Oxalsäure, Kohlensäure, Oxybuttersäure, Glykolsäure[16]). Mit Chlorcalciumammoniak 6 Stunden auf 100° erhitzt, nimmt Cellulose Ammoniak auf[17]).

---

[1]) H. Tauss, Dinglers polytechn. Journ. **273**, 276 [1889].

[2]) Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 15 [1871].

[3]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 73 [1889].

[4]) J. F. Briggs, Chem.-Ztg. **34**, 455 [1910].

[5]) W. Vieweg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3876 [1907]; **41**, 3269 [1908]. — O. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4903 [1908].

[6]) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 448 [1897].

[7]) H. Wickelhaus u. W. Vieweg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 441 [1907].

[8]) E. A. Parnell, The life and labours of John Mercer. London 1886. — W. Crum, Journ. Chem. Soc. **16**, 406 [1863]; Journ. f. prakt. Chemie **55**, 40 [1852].

[9]) A. Fraenkel u. A. Friedländer, Mitteilungen d. technolog. Gewerbemuseums Wien [2] **8**, 326 [1898].

[10]) J. F. Briggs, Chem.-Ztg. **34**, 455 [1910].

[11]) J. Hübner, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 228 [1909].

[12]) C. G. Schwalbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4523 [1907].

[13]) E. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 391 [1892].

[14]) H. Tauss, Journ. Soc. Chem. Ind. **8**, 913 [1889]; **9**, 883 [1890].

[15]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 78 [1889].

[16]) P. Schützenberger, Journ. de Pharm. et de Chim. **25**, 141 [1877].

[17]) L. Vignon u. L. Casella & Co., D. R. P. 57 846, 24. Aug. 1890.

Verhalten gegen Säuren: Säuren wirken bei hoher Konzentration zuerst hydratisierend, nachher hydrolysierend[1]). Mit konz. Schwefelsäure tritt in der Kälte Verflüssigung ein unter Bildung von einer Reihe verschiedener Schwefelsäureester. Aus diesen kann man durch Kochen mit Wasser über die Dextrine bis zur d-Glucose[2]) gelangen. Bei der totalen Hydrolyse liefert auf diesem Wege Cellulose (bestimmt aus der Reduktionskraft der erhaltenen Lösungen) ausschließlich und quantitativ Glucose[3]). Mit starker Schwefelsäure (56° B) imprägnierte trockne Cellulose geht in eine durchscheinende gelatinöse Masse, kolloidale Cellulose[4]) (siehe Derivate), über. Verdünnte Säuren bilden in der Kälte oder bei mäßigem Erwärmen Hydrocellulose (siehe dort), wobei aber nach einzelnen Forschern einfach eine geringe Hydrolyse stattfinden soll[5]). Heiße verdünnte Säuren überführen nach anhaltendem Kochen einen geringen Teil der Cellulose in Traubenzucker. Kühn, Aronstein und Schulze[6]) fanden nach $^1/_2$stündigem Kochen mit $1^1/_4$proz. Schwefelsäure im Mittel einen Verlust von 0,83%, Kern[7]) 1%, Flechsig[8]) nach 3stündigem Erhitzen mit 2proz. Schwefelsäure 1,05%. E. Winterstein[9]) fand bei verschiedenen Cellulosepräparaten folgende Verluste und Mengen d-Glucose nach 2stündigem Kochen mit $1^1/_4$proz. Schwefelsäure.

Cellulose aus	Verlust %	d-Glucose in Lösung %
Tannenholz	1,56	0,86
Weizenkleie	1,62	0,90
Rotklee	2,76	1,83
Schalen von Lupinensamen I	0,90	0,50
„ „ „ II	1,76	1,44
Kaffeebohnen	2,96	2,45
Lupinensamen	2,39	2,07

Aus Präparaten, welche vorher 48 Stunden bei 105° getrocknet waren, wurde mehr gelöst, z. B. aus Cellulose aus Lupinenschalen 2,14%, mit 1,60% d-Glucose und aus dem Präparat aus Tannenholz 1,78% mit 0,99% d-Glucose, was mit früheren Untersuchungen von Kühn, Aronstein und Schulze in Einklang steht.

Unter Druck mit verdünnten Säuren erhitzt, bilden sich je nach den Bedingungen wechselnde Mengen: mit 0,5% Schwefelsäure bei 10 Atmosphären in $1^1/_2$ Stunden unter den günstigsten Bedingungen, 41% d-Glucose. Mit Schwefelsäure wechselnder Konzentration und bei verschiedenem Druck entstehen in 4 Stunden folgende Mengen d-Glucose nach Simonsen[10]):

Druck in Atmosphären	Gebildete Zuckermenge mit Schwefelsäure in Proz.			
	0,15 proz.	0,3 proz.	0,45 proz.	0,6 proz.
1,3	—	2,5	2,7	3,1
2,1	—	6,6	8,6	10,6
2,7	—	9,3	11,3	12,6
4	—	16,4	—	20,3
6	21,5	28,0	30,7	43,9
8	30,5	38,4	45,0	33,3
9	—	43,1	—	—
10	35,0	36,6	30,0	18,0
12	38,4	—	—	—
14	20,0	—	—	—

[1]) C. G. Schwalbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4523 [1907].
[2]) M. H. Hönig u. St. Schubert, Monatshefte f. Chemie **6**, 708 [1885]; **7**, 455 [1886]. — H. Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **12**, 172 [1819]; Schweiggers Journ. **27**, 328 [1819].
[3]) Flechsig, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 523 [1883].
[4]) Ch. E. Guignet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 1258 [1889].
[5]) L. Stern, Proc. Chem. Soc. **20**, 43 [1904].
[6]) Kühn, Aronstein u. Schulze, Journ. f. Landwirtschaft **10**, 304 [1862].
[7]) Kern, Journ. f. Landwirtschaft **24**, 29 [1876].
[8]) Flechsig, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 523 [1883].
[9]) E. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 391 [1893].
[10]) Simonsen, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 195, 219.

Bei verschiedenen Inversionszeiten entstehen unter 2,7 Atmosphären Druck:

Stunden	Zuckermenge in Proz. erhalten mit Schwefelsäure von		
	0,3%	0,45%	0,6%
4	9,3	11,3	12,6
6	11,3	13,6	15,0
8	12,6	15,3	17,4

Die Zuckermengen wurden durch Ermittlung der Reduktion der Lösung bestimmt und auf d-Glucose berechnet.

0,5—30 proz. Fluorwasserstoffsäure greift bei Wasserbadtemperatur Cellulose ziemlich schwach an, während eine konzentrierte 40—50 proz. Säure stärker hydrolysierend wirkt, aber die gebildete d-Glucose gleichzeitig zerstört. Im besten Falle beträgt die Ausbeute an Glucose nach 6 stündigem Einwirken von 50 proz. Säure 41%[1]).

Salzsäure oder Bromwasserstoff in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst liefert bei 80° ω-Chlor bzw. Brommethylfurfurol, außerdem d-Glucose und einen schwarzen, der Sacculminsäure ähnlichen Rückstand[2]).

Bei Anwendung von je 10 g Substanz entsteht mit 250 ccm bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff nach 2 Stunden: aus schwedischem Filtrierpapier 3,0 g, aus Baumwolle 3,3 g, aus mercerisierter Baumwolle 2,1 g, aus Strohcellulose 2,3 g ω-Brommethylfurfurol.

Mit überschüssiger Chlorschwefelsäure entsteht d-Glucosetetrasulfosäurechlorid[3]). Beim Erhitzen mit 50 proz. Zinkchlorid auf 120—135° entsteht viel Furfurol[4]).

Essigsäureanhydrid je nach der Temperatur bildet verschiedene Acetylderivate. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei 105—110° entsteht 25 proz. Oktaacetylcellobiose[5]) (s. dort), nach 14 tägigem Stehen mit salzsäurehaltigem Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur Acetochlorcellobiose; bei kürzerer Einwirkung entstehen höhere undefinierbare Abbauprodukte[6]).

Oxydationsmittel: Heiße verdünnte Salpetersäure bildet anfangs gelbliche Produkte, und die Lösung enthält Zucker. Bei längerer Einwirkung bleibt ein weißer Rückstand aus Cellulose, wenig Nitroverbindung und Hydrocellulose, aber keine Oxycellulose[7]). Stärkere Salpetersäure (1,1—1,3 spez. Gew.) erzeugt bei 80—100° unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure Zuckersäure und Säuren mit 5 oder 4 Atomen Sauerstoff[8]), Oxycellulose[9]). Konz. Salpetersäure nitriert. Hypochlorite (Bleichmittel) erzeugen Gemische von Oxycellulose (s. dort), Hydratcellulose und unveränderte Substanz. Die Bildung der ersteren wird durch Erheben der Temperatur auf etwa 60° beschleunigt.

Chlor und Brom in Gegenwart von Alkalien bauen das Cellulosemolekül zu Chloro- bzw. Bromoform und Tetrabromkohlenstoff ab[10]). Trocknes Brom allein oder in Chloroformlösung wirkt nicht ein; bei Gegenwart von Feuchtigkeit bildet sich eine orangefarbene Verbindung[11]).

Kaliumpermanganat in 1 proz. Lösung in der Kälte wirkt ähnlich wie Chlorkalk[12]). Konzentriertere Lösungen[13]), besonders aber in Gegenwart von Alkalien erzeugen rasch (bei

---

[1]) J. Ville u. W. Mestrezat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 783 [1910].

[2]) M. Gostling, Journ. Chem. Soc. **7**, **83**, 190 [1903]. — H. Fenton u. M. M. Gostling, Journ. Chem. Soc. **79**, 361 [1901].

[3]) P. Claesson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1721 [1879].

[4]) Cross u. Bevan, Chem. News **61**, 123 [1890].

[5]) Zd. H. Skraup u. J. König, Monatshefte f. Chemie **22**, 1031 [1901]. — E. R. v. Hardt-Stremayr, Monatshefte f. Chemie **28**, 73 [1907].

[6]) Zd. H. Skraup, Monatshefte f. Chemie **26**, 1415 [1905].

[7]) Guichard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 554 [1892].

[8]) O. Faber u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2589 [1899].

[9]) Cross u. Bevan, Cellulose an outline etc. London 1903. S. 57. — R. A. Fessenden, Chem. News **65**, 146 [1892]. — A. Nastjukow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3589 [1901].

[10]) Collie, Journ. Chem. Soc. **65**, 262 [1894].

[11]) A. P. N. Franchimont, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, 91 [1883].

[12]) A. Nastjukow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2237 [1900].

[13]) J. K. v. Falkenstein, D. R. P. 70 067.

40 bis 50%) etwa 50% Oxycellulose neben löslichen Produkten[1]). (16% oxydierte lösliche Kohlenhydrate, 20% Oxalsäure und 14% Kohlensäure, Wasser und Spuren von flüchtigen Säuren.) Salzsäure mit Kaliumchlorat, Chromsäure mit Schwefelsäure, Kaliumpermanganat mit Schwefelsäure erzeugen Gemische von unveränderter Cellulose, Hydrocellulose, ihren Spaltungs- und Oxydationsprodukten[2]). Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Schwefelsäure bildet Celluloseperoxyd und Oxycellulose[3]). Wasserstoffsuperoxyd gibt Hydralcellulose[4]), vielleicht Hydrocellulose[5]) und nur wenig Oxycellulose[6]). Feuchte Cellulose läßt in 2 proz. Ozonstrom keine Temperaturerhöhung erkennen[7]). Atmosphärische Oxydation hat bei gewöhnlicher Temperatur kaum wahrnehmbare Wirkung[8]).

Farbenreaktionen der Cellulose: Mit Jod und Schwefelsäure färbt sie sich blau[9]). Die Reaktion stammt von Schulze.

Mit Chlorzinkjodid färbt sich die Cellulose intensiv violett[10]). Vor der Reaktion ist oft Behandlung mit Jodwasserstoffsäure 65—60° Be empfehlenswert[11]). Nach der Einwirkung von Ferrichloridlösung färbt sich Cellulose nach dem Auswaschen beim Eintauchen in Ferrocyankaliumlösung blau; ebenso erhält man Rotfärbung mit Kupferacetat und Ferrocyankaliumlösung bzw. gelb mit Bleiacetat, dann Kaliumbichromatlösung[12]). Gibt mit Neßlers Reagens keine oder erst nach längerer Zeit ganz schwache Graufärbung[13]). Wird durch gefälltem Bleichromat, Berlinerblau, Schwefelkupfer, Kupferarsenik, Antimonzinnober, Ruß usw. und durch alle in dem betreffenden Lösungsmittel unlöslichen Stoffe stark angefärbt, falls dieselben genügend fein verteilt sind. Auch gegen die künstlichen, in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Farbstoffe, zeigt Cellulose das gleiche Verhalten, wenn sie aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt worden sind[14]). Mit Schwefelsäure und Ölsäure oder deren Estern auf Zusatz von Wasser entsteht eine rote Farbenreaktion[15]).

Eosinsäure in Benzol, Toluol, Xylol oder Chloroform mit gelber Farbe gelöst erzeugt auf Cellulose eine intensiv rote Färbung. Braune Lösungen der Nilblaubasen färben blau[16]). Farbstoffe der Benzidinreihe, z. B. Kongorot, färben in neutraler oder schwach alkalischer Lösung[17]). Nach Giltay ist Hämatoxylin ein spezifischer Farbstoff für Cellulose[18]). Mangin hat folgende Farbstoffe zur Erkennenung der Cellulose vorgeschlagen[19]): Orseillin B B, Azorubin, Naphtholschwarz, Crocein usw. färben Cellulose in neutraler oder schwach saurer Lösung, Kongorot C R, Kongokorinth, Deltapurpurin, Congo brillant G, Azoblau, Kongokorinth B, Benzopurpurin, Rosazurin, Azoviolett, Benzoazurin, Heliotrop in neutraler oder schwach alkalischer Lösung. — Wird durch Alkanna gefärbt[12]).

Derivate:

Hydrocellulose.[20])

Zusammensetzung nach Formeln

$$C_{60}H_{102}O_{51}, \quad C_{24}H_{42}O_{21}, \quad C_{36}H_{62}O_{31} \text{ usw.},$$

---

1) Cross u. Bevan, Cellulose an outline etc. London 1903. S. 62; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **1**, 46 [1902].

2) V. Zanotti, Annuario della Società chimica di Milano **1899**, 27. — Cross u. Bevan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2520 [1893].

3) H. Dietz, Chem.-Ztg. **31**, 833, 844, 857 [1907].

4) G. Bumcke u. R. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2493 [1899].

5) T. Koerner, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2353 [1908].

6) H. Dietz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 343 [1908].

7) E. Erdmann u. H. Stolzenberg, Braunkohle **7**, 69 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 457.

8) Cross u. Bevan, Cellulose an outline etc. London 1903. S. 59.

9) Schleiden, Poggendorffs Annalen **43**, 391 [1838]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **42**, 298, 306 [1842]. — H. v. Mohl, Vermischte Schriften 1840, S. 335; Botan. Ztg. **1847**, 497. — Harting, Berzelius' Jahresber. **26**, 613 [1847].

10) Radlkofer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 332 [1855].

11) L. Mangin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **49**, 419 [1896].

12) L. Petit, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 31 [1903].

13) H. Dietz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 343 [1908].

14) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 472 [1910].

15) A. Manca, Bulletin de la Soc. des Sc. de Bucarest **17**, 256 [1908].

16) L. Michaelis, Archiv f. d. ges. Physiol. **97**, 634 [1903].

17) Heinricher, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **5**, 343 [1889].

18) Giltay, Archiv Neerland. **18** [1883].

19) L. Mangin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 120 [1890].

20) A. Girard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **24**, 337 [1881].

ähnlich wie die hydrolytischen Abbauprodukte der Stärke, die Dextrine[1]).

$C_{12}H_{22}O_{11}$ [2]).

Bildung: Durch 12stündige Einwirkung von Schwefelsäure 45° Be, durch 24stündige Einwirkung von Salzsäure 21° Be oder durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Cellulose. Gasförmige Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff bilden in Gegenwart von Feuchtigkeit auch Hydrocellulose. Oxalsäure bei 100°, schwerer Wein und Citronensäure, Ameisen- und Essigsäure bei 110°, außerdem Zinkchlorid und Aluminiumchloridlösungen wirken gleichfalls[2]). Mit Salzsäure und zur Bildung von Oxycellulose ungenügender Menge Kaliumchlorat bei 65—70° [3]). Mit Essigsäure, welche Chlor aufgelöst enthält, bei 60—70° [4]) oder mit Essigsäure, der 2—5% Schwefelsäure zugesetzt wird, bei mäßiger Temperatur[5]). Aus Nitrocellulose mit Ammoniumsulfid[6]). Wahrscheinlich bildet Wasserstoffsuperoxyd auch Hydrocellulose[7]).

Darstellung: Cellulose wird mit 3 proz. Schwefelsäure durchtränkt, ausgepreßt, an der Luft getrocknet und 3 Stunden in geschlossenen Gefäßen auf 70° erhitzt, dann verrieben und säurefrei gewaschen. Dabei nimmt die Cellulose etwa 10% ihres Gewichts ab[2]). Durch Wechseln der Versuchsbedingungen gelangt man zu sehr verschiedenen Produkten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Girardsche Hydrocellulose[2]) gleicht dem Aussehen nach der ursprünglichen Substanz, ist aber sehr leicht zerreiblich. Weißes Pulver von sandigem Griff. Verbrennungswärme 4006 Cal.[8]). Löst sich in starken Säuren und geht schneller in d-Glucose über als Cellulose. Absorbiert schon bei 50° Sauerstoff. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 80—100° tritt Braunfärbung unter Bildung reduzierender und durch Bleiessig fällbarer Substanzen ein. Doch sollte in ganz reinem Zustande beim Erwärmen keine Färbung auftreten[9]). Löst sich fast völlig bei 160° in 10 T. 1 proz. Kalilauge. 10 g verlieren in 400 ccm kochender 15 proz. Natronlauge 52% nach 10 Minuten und 67% nach 1stündigem Kochen[10]). In starker Kalilauge 40° Be quillt auf, schrumpft zusammen; in kochendem Essigsäureanhydrid löst sich leichter wie Cellulose. Die Produkte sind sonst je nach der Stärke und Einwirkungsdauer der Säure der ursprünglichen Cellulose mehr oder weniger ähnlich. Bei Anwendung von Schwefelsäure 45° Be (spez. Gew. 1,45) färbt sie sich nur wenig und löst sich kaum in Natronlauge, reduziert nicht und färbt sich mit Chlorzinkjodlösung violett bis blau. Bei Anwendung stärkerer Säuren (spez. Gew. 1,52—1,54) wird die Struktur stark verändert, tritt geringe Reduktion auf und teilweise Lösung unter Gelbfärbung in Natronlauge. 3 proz. Schwefelsäure löst etwas (anscheinend unter Bildung von Glucose) auf. Gibt beim Kochen mit Kalk und Wasser Isosaccharinsäure und amorphe Kalksalze[11]).

Eine mit 4 proz. Schwefelsäure durch 8stündiges Erwärmen auf 75° erhaltene Hydrocellulose ist äußerst resistent gegen Säuren und Alkalien. In saurer Suspension bildet sie eine kolloidale, milchartige Flüssigkeit, in alkalischer Suspension gibt sie die kolloidalen Eigenschaften auf. Verdünnte Schwefelsäure verändert beim Kochen wenig, Alkalien lösen auch wenig unter Gelbfärbung. Reduziert Fehlingsche Lösung oder ammoniakalische Silberlösung[12]).

Hydrocellulose reagiert mit Essigsäureanhydrid auf Zusatz von Schwefelsäure bei 70° [13]), ohne Schwefelsäure viel höher unter Bildung von Zersetzungsprodukten[14]). Unter gleichen Bedingungen läßt sie sich nicht so hoch nitrieren wie Cellulose[14]). Hydrocellulose besitzt deut-

---

[1]) H. Ost u. F. Westhoff, Chem.-Ztg. **33**, 197 [1909].

[2]) A. Girard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **24**, 337 [1881].

[3]) Fabrik chemischer Präparate Pr. Stahmer, Hamburg, D. R. P. 123 122, 2. März 1900 [3. Aug. 1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 568.

[4]) Fabrik chemischer Präparate Pr. Stahmer, Hamburg, D. R. P. 123 121, 2. März 1900 [3. Aug. 1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 567.

[5]) H. Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 993 [1906].

[6]) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 530 [1900].

[7]) Th. Körner, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2353 [1908].

[8]) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 708 [1900].

[9]) Stern, Journ. Chem. Soc. **85**, 339 [1904]. — Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 994 [1906].

[10]) C. G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 155 [1909].

[11]) Murumow u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1427 [1901].

[12]) G. Büttner u. J. Neumann, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2609 [1908].

[13]) L. Lederer, D. R. P. 118 538, 19. Aug. 1899 [8. März 1901].

[14]) E. Berl u. R. Klaye, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**, 381 [1907].

liches, wenn auch schwaches Reduktionsvermögen[1]), obwohl ältere Angaben dagegen sprechen[2]) Die Kupferzahl beträgt 5,2—5,8 [3]). Zeigt minimales Anfärben gegen basische Farbstoffe[3]). Mit Jodkaliumjodidlösung und Chlorzinkjod gibt Blaufärbung, welche im Gegensatz zu der durch Hydrocellulose erzeugten nicht wasserbeständig ist[4]). Gibt mit Neßlers Reagens keine oder erst nach längerer Zeit ganz schwache Graufärbung[5]).

Derivate: **Sulfohydrocellulose.** Mit Kaliumchlorat dargestellte Hydrocellulose wird in Salzsäure eingetragen und nach Zusatz von Chlorschwefel die Masse in Wasser gegossen. Enthält 24,35% S. Neutraler Körper, wofür ein Lösungsmittel bisher fehlt. Konz. Salzsäure, Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure greifen selbst in der Wärme nicht an, nur starke Schwefelsäure zersetzt sie beim Erhitzen[6]).

Amyloid.[7]) Wahrscheinlich eine Modifikation der Hydrocellulose. Niederschlag, welcher beim Versetzen einer frisch bereiteten Lösung von Cellulose (1 T.) in starker Schwefelsäure (8—10 T. 75proz.) auf Zusatz von viel Wasser entsteht. Quillt auf, löst sich etwas in Wasser und geht unter Einwirkung kalter verdünnter Säuren in Dextrin über. Durch Jodjodkali und Schwefelsäure entsteht eine blaue, in Wasser unbeständige Färbung, Jod allein färbt nicht. Zersetzt sich bei 105°[8]).

Kolloidale Cellulose.[9]) Beim Behandeln von Cellulose mit Schwefelsäure (50° Be). Durchscheinende, gelatinöse Masse, löslich in Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit, die sich filtrieren läßt und auch nach längerem Stehen nichts ausscheidet. Mit fremden Stoffen, Kochsalz, Alkohol usw., wird sie gefällt. Löst sich zu 70% in 10proz. Alkali. Ist bei 105° noch beständig. Färbt sich mit Jodjodkaliumlösung nur bei Schwefelsäurezusatz an. Mit stärkerer Schwefelsäure entsteht ein schwer hydrolysierbarer Körper mit einer Kupferzahl 20,5, welcher sich mit Jodjodkalium ohne Schwefelsäurezusatz blau färbt[8]). Kupferzahl 10,7, nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nimmt das Reduktionsvermögen ab (Kupferzahl 7,2), offenbar unter Bildung von Reversionsprodukten.

Pergament. Bildet sich beim Eintauchen von Cellulose in Schwefelsäure, welche mit $^1/_4$ Vol. Wasser verdünnt ist, und nachherigem Auswaschen. Zersetzt sich bei 105° nicht. Mit starker Schwefelsäure wird leicht hydrolysiert, wobei die Kupferzahl von 7,11 auf 17,63 steigt. Löst sich verhältnismäßig wenig in 10proz. Natronlauge (zu 57,4%). Gibt mit Jodjodkalium ohne Schwefelsäurezusatz Blaufärbung[8]).

Hydratcellulose (mercerisierte Cellulose).

$(C_6H_{10}O_5)_nH_2O$.

Die direkte Bestimmung des vermutlichen Hydratwassers gelingt mit den jetzigen Methoden noch nicht[10]).

Zusammensetzung für mercerisierte oder aus Viscose regenerierte Cellulose bei 120—125° getrocknet: $(C_6H_{10}O_5)_n$, wie bei der gewöhnlichen Cellulose[11]).

Bildung: Entsteht durch Eintritt von Wasser in das Cellulosemolekül durch Behandlung mit Alkalien in der Kälte, Auswaschen und Trocknen (Mercerisation). Die Wirkung der Alkalien wird sehr günstig beeinflußt durch Zusatz von Zinkhydroxyd in folgendem Verhältnis: $Zn(OH)_2 : 4\,NaOH$[12]). Die aus Viscose regenerierte Cellulose ist gleichfalls Hydratcellulose[13]). Säuren wirken anfangs auch hydratisierend. Die Fasern der Cellulose werden durch den

---

[1]) Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 994 [1906]. — Murumow, Sachs u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1432 [1901].

[2]) L. Vignon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 132 [1901].

[3]) C. G. Schwalbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4523 [1907]. — Guichard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 559 [1892].

[4]) C. G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 155 [1909].

[5]) H. Dietz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 343 [1908].

[6]) Fabrik chemischer Präparate R. Stahmer, Hamburg, D. R. P. 137 206, 9. Nov. 1901 [2. Dez. 1902]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 107.

[7]) E. Flechsig, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 523 [1883].

[8]) C. G. Schwalbe u. W. Schulz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 914 [1910].

[9]) Ch. E. Guignet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 1258 [1889].

[10]) C. G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 435 [1910].

[11]) H. Ost u. F. Westhoff, Chem.-Ztg. **33**, 197 [1909].

[12]) Cross u. Bevan, Cellulose an outline etc. London 1903. S. 24.

[13]) Cross u. Bevan, Cellulose an outline etc. London 1903. S. 250.

Mercerisationsprozeß geschrumpft, aufgedreht, außerdem quellen sie auf, bekommen Glanz. Verbrennungswärme für mercerisierte Cellulose 3980 Cal. [1]). Färbt sich mit Chlorzinkjod tiefblau [2]); mit Jodjodkalium blauschwarz [3]), und die Farbe besteht auch nach langem Auswaschen. Reduktionsvermögen sehr gering [4]). Kupferzahl 1,9—1,6 [5]). Färbt sich mit basischen Farbstoffen nicht [3]) an, dagegen zeigt sie große Affinität an substantiven Farbstoffen, z. B. Orseillin B B oder Benzidinfarbstoffen [6]). Wird durch Essigsäureanhydrid, Eisessig und wenig konz. Schwefelsäure langsamer acetyliert als gewöhnliche Cellulose. Ohne Schwefelsäurezusatz auch bei Siedehitze nicht angegriffen. Löst sich in Kupferoxydammoniak rascher und in größeren Mengen als gewöhnliche Cellulose. Zeigt vielfach größere Reaktionsfähigkeit als unveränderte Cellulose.

Hydratcellulose besitzt die Fähigkeit, Natronlauge aus den Lösungen aufzunehmen, zwar desto mehr, je stärker die Vorbehandlung (Mercerisation) war, wie es aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist [7]):

	Natronaufnahme aus einer 2 proz. Natronlaugelösung:
Cellulose, nicht vorbehandelt	1,0%
„ vorbehandelt mit 4 proz. Natronlauge	1,0%
„ „ „ 8 „ „	1,4%
„ „ „ 12 „ „	1,8%
„ „ „ 16 „ „	2,8%
„ „ „ 20 „ „	2,8%
„ „ „ 24 „ „	2,8%
„ „ „ 28 „ „	2,9%
„ „ „ 32 „ „	2,9%
„ „ „ 50 „ „	2,9%

Aus dem Natronaufnahmevermögen kann man also den Grad der vorherigen Mercerisation (Mercerisationsgrad) annähernd bestimmen. Dieser ist für echte Hydratcellulosen hoch, z. B. für Viscose 4,5%. Noch schärfer läßt sich der Mercerisationsgrad durch Benzoylierung bestimmen, wobei eine der Hydroxylgruppen mit Natron besetzt bleibt und nur die beiden anderen benzoyliert werden [7]). In alkoholischen Lösungen wird Alkali viel leichter und in größeren Mengen aufgenommen, als in wässerigen Lösungen, und dadurch können kleine Hydratationsunterschiede wesentlich vergrößert werden [8]). Eine annähernde Bestimmung des Mercerisationsgrades kann auf Grund des Verhaltens gegen Jod in wässerigem Jodkalium geschehen [9]).

Gibt bei kurzer Einwirkung von heißen verdünnten Säuren mehr Zucker als gewöhnliche Cellulose. So gaben z. B. 3 g mercerisierte Cellulose nach $^1/_4$ stündigem Kochen mit 250 ccm 5 proz. Schwefelsäure die Kupferzahl 6,9, unveränderte dagegen 3,3. Ähnliche vergleichende Hydrolyse kann zur Beurteilung des Hydratationsgrades dienen [10]).

Hydralcellulose. [11])

$$6\,C_6H_{10}O_6 + H_2O\ (?).$$

Vielleicht identisch [12]) mit einer Hydrocellulose oder vielleicht verwandt mit den Oxycellulosen [13]). Bildet sich bei der Einwirkung von 4—60 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung auf reine Filtrierpapiermasse von Schleicher & Schüll bei gewöhnlicher Temperatur. Die

---

1) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 708 [1900].
2) Lange, Färberztg. **14**, 368 [1903].
3) Hübner, Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 105 [1908].
4) C. G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 2171 [1907].
5) G. G. Schwalbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1347 [1907].
6) L. Mangin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **113**, 1069 [1892].
7) W. Vieweg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3876 [1907].
8) J. F. Briggs, Chem.-Ztg. **34**, 455 [1910].
9) J. Hübner, Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 105 [1908]; Chem.-Ztg. **32**, 220 [1908].
10) C. G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 1321 [1908].
11) G. Bumcke u. R. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2495 [1899].
12) Th. Koerner, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 3353 [1908].
13) B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1437 [1901].

Operation ist beendet, sobald die Faser zu einem Pulver vollkommen zerfallen ist. Weiße, stark hygroskopische Masse, reduziert stark Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und bildet ein Phenylhydrazon. In Alkalien ist sie teilweise löslich, die Lösung enthält Azidcellulose, während Cellulose zurückbleibt. Mit Jodjodkaliumlösung tritt keine Bläuung ein. Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gibt 25 proz. Cellobioseoktaacetat[1]).

Oxycellulosen.

Das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff in den Oxycellulosen ist nicht wie 2 H : 0 oder 1 : 8, sondern ein weiteres, d. h. wie 1 : 8 bis 9[2]).

Komplexe verschiedener Zusammensetzung und Eigenschaften je nach der Darstellungsmethode. Sie können aufgefaßt werden als Verbindungen oder Gemische von 1—4 Cellulosegruppen mit dem „Celloxin" genannten hypothetischen Oxydationsprodukt: $C_6H_8O_6$. Letzteres sollte beim Kochen mit Kalk und Wasser die Isosaccharinsäure und die Dioxybuttersäure bilden, während die Cellulose zurückbleibt[3]). In den meisten Fällen erhält man Produkte, die in Alkalien nur teilweise löslich oder schwer löslich sind. Diese Produkte werden unter dem Namen α-Oxycellulose beschrieben. Salpetersäure erzeugt häufig in Alkalien und auch in Ammoniak völlig lösliche Produkte: β-Oxycellulosen. Die γ-Verbindungen sind schon in heißem Wasser löslich[4]). Alle Oxycellulosen besitzen starkes Reduktionsvermögen und starkes Anfärben gegen basische Farbstoffe[5]).

α-Oxycellulosen.

Mit Kaliumchlorat und Salzsäure dargestellte Präparate geben bei 110° getrocknet nach Abzug der Asche konstant die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_6 + (C_6H_{10}O_5)_3 = C_{24}H_{40}O_{21}$ [6]). Mol.-Gew. 664,32. Durch Brom und Calciumcarbonat aus Baumwolle erhaltenes Produkt: $C_{12}H_{20}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$ (bzw. $C_6H_8O_6$?)[3]).

Bildung: Aus Lignocellulose durch verschiedene Agenzien (s. dort). Durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Cellulose[7]). Dabei geben Baumwolle, Flachs, Hanf und Ramie ungefähr dieselben Produkte[8]). Bei der Einwirkung von Hypochloriten in Gegenwart von Kohlensäure[9]). Mit Chromsäure und Schwefelsäure[10]). Mit Kaliumpermanganat allein[11]), in Gegenwart von Natronlauge[12]), oder mit Schwefelsäure[13]). Mit Calciumpermanganat[14]), Ammoniumpersulfat[15]).

Darstellung: 30 g Cellulose werden 1 Stunde mit 150 g Kaliumchlorat in 3 l Wasser unter allmählichem Zusatz von 125 ccm Salzsäure (22°) gekocht, die zerfallene Masse abgesaugt und gewaschen[16]). Ausbeute 86%[17]). Man läßt 30 g Filtrierpapier mit 1 l Chlorkalklösung 4° Be 24 Stunden stehen, dann 24 Stunden der Wirkung der atmosphärischen Kohlensäure

---

1) E. R. v. Hardt-Stremayr, Monatshefte f. Chemie **28**, 73 [1907].
2) B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1436 [1901].
3) Faber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2589 [1899].
4) Nastjukoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 719, 3589 [1901].
5) C. G. Schwalbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1347 [1907].
6) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 898 [1903].
7) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 898—969 [1903]. — Murumow, Sack u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1727 [1901].
8) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 558 [1901].
9) G. Witz, Bulletin de la Soc. chim. Ind. Rouen **10**, 416 [1883]; **11**, 169 [1884]. — Schmidt, Dinglers polytechn. Journ. **250**, 271 [1893]. — Franchimont, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, 241 [1883]. — Nolting u. Rosenthal, Bulletin de la Soc. chim. Ind. Rouen **10**, 170, 239 [1883]. — A. Nastjukoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2237 [1900]. — E. Berl u. Klaye, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**, 381 [1908]. — E. Berl, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **4**, 81 [1909].
10) Cross, Bevan u. Beadle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2527 [1893].
11) A. Nastjukoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 719 [1901].
12) C. Kurz, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **1**, 46 [1902].
13) V. Zannotti, Annuario della società chimica di Milano **1899**, 27; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1210.
14) E. Berl u. R. Klaye, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**, 381 [1907].
15) H. Dietz, Chem.-Ztg. **31**, 833, 844, 857 [1907].
16) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 448 [1897].
17) Murumow, Sack u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1427 [1901].

ausgesetzt und wiederholt die ganze Behandlung noch einmal. Die mit Wasser und schwacher Essigsäure gewaschene Masse wird mit 10proz. Natronlauge behandelt (2 Stunden bis 3 Tage) und aus dem Filtrat die Oxycellulose ausgefällt. Ausbeute 45%[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das durch Kaliumchlorat dargestellte Präparat ist eine weiße Masse, welches sich bei 100° gelb färbt. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. Verbrennungswärme 4133—4124 Kal. Beim Eintauchen in Normalkalilauge bei 13° wird 1,30 Cal. pro 100 g entwickelt. Mit Kaliumhydroxyd teilweise Lösung, wobei 60% Cellulose zurückbleibt[2]). Dabei soll die Oxycellulose in Cellulose und eine lösliche Cellulose gespalten werden. Salzsäure löst teilweise. Die alkalische Lösung gibt beim Ansäuern einen weißen Niederschlag: lösliche Cellulose. Dieselbe ist ein amorphes weißes Pulver, enthält 1% Asche und bei gewöhnlicher Temperatur 3,5% Wasser, welches bei 110° entweicht. Schwer löslich in kaltem Wasser (0,02°/₀₀), mehr in heißem (0,369°/₀₀). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe; die Lösungen färben sich braun und scheiden auf Zusatz von Säuren oder Salzen die lösliche Cellulose ab. Salzsäure löst teilweise, Salpetersäure völlig, kalte konz. Schwefelsäure färbt gelb[3]). Alle Oxycellulosen reduzieren stark. Färben sich mit Jodlösung kaum, mit Chlorzinkjodlösung aber violett bis dunkelblau. Alle Oxycellulosen geben Verbindungen mit Phenylhydrazin, zwar mit mehr Stickstoffgehalt, wenn die Oxydation stärker war. Auch die Menge des mit Salzsäure (spez. Gew. 1,06) gebildeten Furfurols wächst in diesem Sinne[4]).

Die durch Brom und Calciumcarbonat dargestellten Produkte sind unlöslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak[5]) und geben 1,4—1,85%. Chlorkalkpräparate 1,09% Furfurol[6]).

Kupferzahl (Chlorkalkpräparat) 7,9—7,6[7]). Werden durch basische Farbstoffe stark angefärbt[8]). Geben mit Phenolen auf Zusatz von Schwefelsäure charakteristische Färbungen: mit Phenol Goldgelb, mit α-Naphthol Violett, mit β-Naphthol und Hydrochinon Braun[9]) usw. Die mit Alkalien gelöste und mit Schwefelsäure ausgefällte Oxycellulose gibt mit Jod eine dunkelgrüne bis dunkelbraune Färbung[10]). Neßlers Reagens wird reduziert[11]).

Ein mit Kaliumchlorat dargestelltes Präparat gab bei der Acetylierung 10% Oktaacetylcellobiose[12]). Gibt bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid nach 16 Stunden 40% eines deutlich reduzierenden Acetats[13]). Unter gleichen Bedingungen ist nicht so hoch nitrierbar als gewöhnliche Cellulose[14]). Gibt beim Kochen mit Kalk und Wasser Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure[5])[15]). Permanganatoxycellulose ist mit Natriumamalgam nicht reduzierbar und bleibt reduzierend auch nach der Behandlung mit Bromwasser und Erhitzen mit 1proz. Salpetersäure auf 110°. Mit alkoholischer Natronlauge bildet sich dagegen 50% eines nicht reduzierenden und kein Hydrazon liefernden weißen Pulvers[6]).

β-Oxycellulosen.

Ein durch $2^1/_2$stündige Einwirkung dargestelltes Präparat zeigte die Zusammensetzung.

$$C_{30}H_{48}O_{26} = 4\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6 .$$

Mol.-Gewicht 824,38.

Dieses Produkt gibt nach weiteren $1^1/_2$stündigem Erhitzen:

$$C_{24}H_{38}O_{22} = 3\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$$ [16]).

---

[1]) A. Nastjukow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2237 [1900].
[2]) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 448 [1897].
[3]) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 708 [1900]; **136**, 970 [1903].
[4]) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1038 [1899].
[5]) Faber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2592 [1899].
[6]) A. Nastjukoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2237 [1900]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **32**, 543 [1900].
[7]) C. G. Schwalbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1347 [1907].
[8]) C. G. Schwalbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4523 [1907].
[9]) E. Jandrier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1407 [1899].
[10]) Lunge u. Weintraub, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 537, 561 [1901].
[11]) H. Dietz, Journ. f. prakt. Chemie **78**, 348 [1908].
[12]) E. R. v. Hardt-Stremayr, Monatshefte f. Chemie **28**, 73 [1907].
[13]) L. Vignon u. F. Gerin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 588 [1900].
[14]) E. Berl u. R. Klaye, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**, 381 [1907]. — — C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2497 [1908].
[15]) J. Murumow, J. Sack u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1427 [1901].
[16]) Faber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2589 [1899].

Mol.-Gewicht 678,30.

Bildung: Durch Erwärmen von Cellulose mit 60 proz. Salpetersäure[1]). Aus Fichtenholz mit Salpetersäure[2]). Bei der Zersetzung des labilen Cellulosenitrates[3]). Beim Kochen von Cellulosenitrat mit Ferrochloridlösung[4]). Mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salpetersäure aus Cellulose[5]).

Darstellung: Man erwärmt 1 T. Schleicher & Schüllsches Filtrierpapier mit $2^1/_2$ T. Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) 1 Stunde auf dem Wasserbade, entfernt die Salpetersäure durch Absaugen und wäscht mit kleinen Mengen Wasser aus. Durch Erhöhung der Salpetersäuremenge fällt die Ausbeute von 90% rasch[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Völlig löslich in siedendem Ammoniak zu einer milchigen Flüssigkeit[6]). Löslich in verdünnten Alkalien mit goldgelber Farbe und wird daraus durch Säuren, Salze und Alkohol gefällt. Rechtsdrehend[7]). Reduziert Fehlingsche Lösung und färbt sich mit fuchsinschwefliger Säure violett[8]). Geht beim Erhitzen mit Sodalösung, leichter nach Vorbehandlung mit Schwefelsäure in γ-Oxycellulose über[9]).

β-Oxycellulosen und ihre Salze sind hart, die Bariumverbindung enthält ca. 5% Barium. Die Natrium- und Ammoniumsalze verlieren nach dem Trocknen bei 80—110° viel an ihrer Löslichkeit[6]). Gibt bei der Acetylierung 16% Oktacetylcellobiose[10]). Bei der Destillation mit Salzsäure (spez. Gew. 1,06) entsteht 3—$3^1/_2$% Furfurol[11]). Beim Kochen mit Kalk und Wasser bildet sich Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure[11]). Ein Präparat aus Fichtenholz gab bei der Kalischmelze 20% Cellulose[11]).

Anhang: Ein durch 24 stündiges Erwärmen von 75 g Baumwolle mit 750 g 60 proz. Salpetersäure dargestelltes Präparat gibt mit Wasser einen gelatinösen Brei, löst sich klar in Ammoniak, Pyridin, Piperidin, Natriumcarbonat und verdünnten Alkalien. Die durch Säure gefällte und durch Dialyse gereinigte Substanz gibt mit Wasser eine klare opalisierende Lösung, welche nicht reduziert. Bildet ein wasserlösliches, in Alkohol unlösliches Xanthat, ein in Nitrobenzol lösliches Benzoat und mit 15 T. Schwefelsäure und 15 T. Salpetersäure ein in Alkohol unlösliches Nitrat, woraus mit Schwefelammonium die Oxycellulose nicht regenerierbar ist[12]).

γ-Oxycellulose.[13])

Bildet sich aus α- und β-Oxycellulose durch Behandeln mit 10 T. 5 proz. Schwefelsäure 1—3 Stunden auf dem Wasserbade und nach dem Auswaschen durch Erwärmen mit 10 T. 10 proz. Sodalösung auf 70—100° 10—30 Minuten lang.

In heißem Wasser löslich und daraus mit Säuren, Alkohol und Neutralsalzen ausfällbar. Reduziert und gibt eine gelbe Verbindung mit Phenylhydrazin. Beim Trocknen bei 80—100° verliert sie nicht so viel von ihrer Löslichkeit wie die β-Oxycellulosen. Bildet ein Bariumsalz mit etwa 1% Barium.

Bestimmung der Oxycellulose: Man kann die Menge der Oxycellulose annähernd ermitteln durch die Bestimmung der Anziehungskraft gegenüber basischen Farbstoffen[14]).

[1]) Cross u. Bevan, Journ. Chem. Soc. **43**, 22 [1883]. — Bull, Journ. Chem. Soc. **71**, 1097 [1897]. — v. Faber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2589 [1899]. — A. Nastjukoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3589 [1901].

[2]) Sacc, Annales de Chim. et de Phys. **25**, 218 [1892]; Journ. f. prakt. Chemie **40**, Heft 7. — Porter, Pharmaz. Centralbl. **1849**, Nr. 49, 777; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 115 [1849]. — Lindsey u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **267**, 366 [1892]. — Flint u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 288 [1892]. — Tromp de Haas u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 296 [1895]. — Faber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2589 [1899].

[3]) E. Knecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 549 [1904].

[4]) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 818 [1903].

[5]) S. Zeisel u. M. J. Stritar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1252 [1902].

[6]) A. Nastjukoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3589 [1901].

[7]) Cross u. Bevan, Journ. Chem. Soc. **43**, 22 [1883].

[8]) R. Flint u. B. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 288 [1892].

[9]) A. Nastjukoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 719 [1901].

[10]) E. R. v. Hardt-Stremayr, Monatshefte f. Chemie **28**, 73 [1907].

[11]) Tromp de Haas u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 296 [1895]. — Faber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2589 [1899].

[12]) B. S. Bull, Journ. Chem. Soc. **71**, 1090 [1897].

[13]) A. Nastjukoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 719, 3589 [1901].

[14]) Lunge u. Bebie, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 510 [1901].

Aus der Kupferzahl (s. Bestimmung der Cellulose) kann man den Bleichgrad bestimmen[1]) und daraus auf die anwesende Oxycellulosemenge Rückschlüsse ziehen.

Azidcellulose.[2])

$C_{36}H_{36}O_{31}$ (?)

Bildung: Aus Hydratcellulose mit Natronlauge neben Cellulose. Durch Behandlung von Cellulose mit 30proz. Natronlauge. Mit Hydratcellulose verunreinigt gewinnt man sie beim Ansäuern von einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak unter Schütteln. Nach Prud'homme wäre das so erhaltene Produkt Oxycellulose[3]). Vielleicht auch die aus Zinkchloridlösung regenerierte ist Azidcellulose[4]). Vielleicht bei der Behandlung von Cellulose mit Ammoniumpersulfat und Schwefelsäure[5]). Aus Nitrocellulose mit Natriumhydrosulfid oder Ammoniumhydrosulfid[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: In 8proz. Natronlauge in feuchtem Zustande unverändert löslich, in Ammoniak unlöslich. Hat saure Reaktion und reduziert nicht; löst sich in konz. Salzsäure zunächst unverändert, später tritt Hydrolyse ein. Mercerisationsgrad 4,0 (s. Hydratcellulose). Verbrennungswärme 3982 Cal.[7]). Beim Trocknen geht unter Wasserverlust in eine hornartige Masse $C_{36}H_{60}O_{30}$ über, in der man Azidcelluloselacton vermuten kann. Gibt beim Acetylieren nach Straup nur 7% Oktaacetylcellobiose[8]).

Natriumcellulosat (Cellulosenatrium) $C_{12}H_{19}O_{10}Na$ (Mol.-Gew. 346,15). Die Formel ist noch nicht endgültig festgestellt[9]). Bei der Einwirkung von kalter Natronlauge auf Cellulose jeder Art[10]). Elastische Masse; geht beim Behandeln mit Wasser in nicht elastische Hydratcellulose über. Verliert mit heißem Alkohol das gesamte Natron unter Bildung von Cellulose[11]). Wird schon durch Kohlensäure zerlegt.

Mit konz. Natronlauge-Lösungen entsteht vielleicht $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot 2\,NaOH$[12]) (Mol.-Gew. 404,18). Der Beweis ihrer Existenz ist nicht einwandfrei[13]). Geht beim Spülen mit Ammoniak in ein elastisches, mit Wasser in ein gewöhnliches Cellulosehydrat über. Sollte bei der Behandlung mit Alkohol in der Kälte $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ (Mol.-Gew. 364,17) bilden[14]). Von verschiedenen Forschern wird die Existenz von Verbindungen zwischen Alkalien und Cellulose in Zweifel gestellt und nehmen dagegen einfache Absorption an[11]).

Kaliumcellulosat. Analog der Natriumverbindung[15]).

Bleicellulosat[16]) $C_6H_{10}O_5 \cdot PbO$ (Mol.-Gew. 385,18). Entsteht langsam bei der Einwirkung von Bleioxyd auf die Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. Mit essigsaurem Bleioxyd entstehen verschieden zusammengesetzte Verbindungen. Mit basischen Bleiacetatlösungen bildet Cellulose $8\,C_6H_{10}O_5 \cdot 3\,PbO$ (?)[17]).

---

1) C. G. Schwalbe, Färber-Ztg. **19**, 33 [1907].
2) S. Bumcke u. R. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2493 [1899].
3) Prud'homme, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 1374 [1891].
4) Cross u. Bevan, Chem. News **61**, 87 [1890].
5) H. Dietz, Chem.-Ztg. **31**, 833, 844, 857 [1907].
6) C. Haeussermann, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 39, 305 [1906].
7) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 708 [1900].
8) E. R. v. Hardt-Stremayr, Monatshefte f. Chemie **28**, 73 [1907].
9) O. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4297 [1908]. — Mercer, Jahresber. d. Chemie **1851**, 747.
10) Gladstone, Journ. Chem. Soc. **5**, 17 [1852]. — W. Vieweg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3876 [1907]; **41**, 3269 [1908].
11) J. Hübner u. F. Teltscher, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 641 [1909].
12) Mercer u. Crum, Jahresber. d. Chemie **1851**, 747.
13) W. Herbig, Zeitschr. f. d. ges. Textilind. **1900/01**, Nr. 50; Chem. Centralbl. **1901**, II, 1115.
14) Gross u. Bevan, Cellulose an outline etc. London 1903. S. 23.
15) Gladstone, Journ. Chem. Soc. **5**, 17 [1852].
16) E. Mulder, Jahresber. d. Chemie **16**, 566 [1863].
17) Vogel, Jahresber. d. Chemie **11**, 481 [1858].

Kupferoxydcellulose[1]) $11\,CuO \cdot 2 \cdot C_6H_{10}O_5 \cdot 2\,H_2O$ (?). Beim Erhitzen einer Lösung von Cellulose in ammoniakalischem Kupfercarbonat. Braunschwarzer Niederschlag, löslich in Ammoniak, zersetzt sich mit Säuren unter Zurücklassung von Cellulose.

Kupferalkalicellulose[2]). Enthält 1 Mol. $C_{12}H_{20}O_{10}$ auf 1 Mol. CuO. Beim Auflösen von Cellulose in Natronkupferlösung oder durch Fällung einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak mit überschüssiger Natronlauge. Unlöslich in Alkali und in überschüssiger Kupferalkalilösung. Wird durch Wasser zu Kupferhydroxyd und Cellulose, durch Säuren unter Abscheidung von Cellulose zerlegt.

Celluloseperoxyd.[3]) Bildet sich in geringen Mengen beim Erwärmen von Cellulose mit schwefelsaurer Ammoniumpersulfatlösung auf 80°. Bläut KJ-Stärkepapier. Gibt mit verdünnten Lösungen von Natronlauge Gelbfärbung und reduziert Fehlingsche Lösung (vielleicht durch den Gehalt an Oxycellulose). Wird durch Kochen mit Wasser oder Erhitzen auf 100°, sogar bei gewöhnlicher Temperatur, in Gegenwart von viel Wasser zerstört. Vielleicht handelt es sich bloß um eine Absorptionserscheinung[4]).

Cellulosenitrate (Nitrocellulosen). Eder[5]) unterschied vier Nitrierungsstufen der Cellulose, Vieille[6]) erhielt unter denselben Grenzen acht. Es ist üblich, bei den neueren Untersuchungen über Nitrocellulosen zur Charakterisierung der verschiedenen Produkte die Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ (Mol.-Gew. 648,32) der Cellulose zu benützen und $C_{24}H_{36}O_{16}(NO_3)_4$ (Mol.-Gew. 828,33) Tetranitrat bis $C_{24}H_{28}O_8(NO_3)_{12}$ (Mol.-Gew.1188,32) Dodekanitrat zu unterscheiden. Die Formeln sind allerdings nur provisorisch[7]). Genaue Formeln kann man nicht aufstellen, denn während der Nitrierung wechselt fortwährend die reagierende Einheit, und zwar kontinuierlich, und der Verlauf der Reaktion zeigt keinen Knickpunkt oder Unterbrechung. Ein beliebiges Quantum Cellulose, z. B. 100 g, verbindet sich mit Salpetersäure bis zum Maximum von 110—116 g, und obwohl die Reaktion sich streng nach der allgemeinen Gleichung

$$X \cdot OH + HNO_3 = X \cdot NO_3 + H_2O,$$

vollzieht, wechselt der Celluloserest X beständig und nicht nach Einheiten von C_6 oder $n \cdot C_6$[8]).

Sie entstehen durch Einwirkung von Gemischen von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose. Bilden eine Reihe von Produkten, meistens Gemische, welche sich voneinander im Stickstoffgehalt, Löslichkeit usw., je nach den Nitrierungsbedingungen unterscheiden. Letztere wurden sehr eingehend untersucht[9]). Der Nitrierungsgrad ist bei genügender Einwirkung eine Funktion der Zusammensetzung der Mischsäure[10]). Dabei bilden sich, wenigstens teilweise, Nitrate von Oxycellulosen[11]). Dies gilt speziell für die mit verdünnten Säuregemischen erhaltenen Produkte. Salpetersäure allein erzeugt höchstens Dekanitrate. Mit Schwefelsäurezusatz kann man noch höher nitrierte Produkte erhalten. Vergrößerung des Wassergehaltes bei der Nitrierung verursacht Verminderung des Stickstoffgehaltes. Durch Erhöhung der Temperatur kann die Nitrierungsdauer bedeutend abgekürzt werden.

Über den Vorgang der Nitrierung und die Eigenschaften der erhaltenen Produkte geben folgende Tabellen, welche einige der wichtigsten Daten enthalten, eine Übersicht[12]).

---

[1]) H. Riesenfeld u. F. Taurke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2798 [1905].
[2]) W. Normann, Chem.-Ztg. **30**, 584 [1906].
[3]) H. Dietz, Chem.-Ztg. **31**, 833, 844, 857 [1907].
[4]) E. Grandmongin, Chem.-Ztg. **32**, 241 [1908].
[5]) Eder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 169 [1880].
[6]) Vieille, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **95**, 132 [1882].
[7]) Lunge u. Bebie, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 843, 507, 537, 543 [1901].
[8]) C. F. Cross, E. J. Bevan u. J. Traquair, Chem.-Ztg. **29**, 527 [1905].
[9]) Lunge u. Weintraub, Zeitschr. f. angew. Chemie **12**, 466, 467 [1899]. — C. Napier Hake u. M. Bell, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 374 [1905]; **28**, 457 [1909]. — C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 1215 [1909]. — A. Ssaposchnikow, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 453 [1906].
[10]) E. Berl u. W. Smith jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1837 [1908].
[11]) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 818, 898 [1903]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 105 [1904].
[12]) Lunge u. Bebie, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 483, 507, 537, 543 [1901].

Einfluß des Wassers. Temperatur 16—18°. Nitrierungsdauer 24 Stunden.

Nitrierungsgemisch Schwefelsäure	Salpetersäure	Wasser	Ausbeute	Stickstoffgehalt %	Löslichkeit in Äther-Alkohol (3 : 1)
45,31	49,07	5,62	177,5	13,65	1,50
42,61	46,01	11,38	176,2	13,21	5,40
41,03	44,45	14,52	—	12,76	22,00
40,66	43,85	15,49	167,0	12,58	60,00
40,14	43,25	16,61	159,0	12,31	99,14
39,45	42,73	17,82	153,0	12,05	99,84
38,95	42,15	18,90	156,5	11,59	100,02
38,43	41,31	20,26	144,2	10,93	99,82
37,20	40,30	22,50	146,0	9,76	74,22
36,72	39,78	23,50	138,9	9,31	1,15
35,87	38,83	25,30	131,2	8,40	0,61
34,41	37,17	28,42	—	6,50	1,73

Einfluß der Temperatur und der Nitrierdauer. Nitrierungsgemisch: 38,95 Schwefelsäure, 42,15 Salpetersäure, 18,90 Wasser.

Nitrierdauer	Temperatur	Stickstoffgehalt in ccm NO pro g	Löslichkeit in Äther-Alkohol	Ausbeute
4 Stunden	17°	183,54	95,60	155,1
24 „	17°	184,78	99,81	156,2
4 „	40°	183,40	99,58	148,1
4 „	60°	172,48	99,82	52
1/4 „	60°	182,80	99,71	146,7

Durch den wechselnden Gehalt an Schwefelsäure werden die Resultate nicht so stark beeinflußt, wie durch die Wassermengen.

Man erhält in Ätheralkohol (2 Vol. Äther auf 1 Vol. Alkohol) fast oder ganz lösliche Produkte Kollodionwollen aus trockner Baumwolle bei 20° durch Nitrierungsgemische aus gleichen Teilen Salpetersäure und Schwefelsäure, welche zwischen 15,5 und 19% Wasser enthalten, am besten bleibt man zwischen 17—18% Wasser. Der Stickstoffgehalt dieser Produkte liegt zwischen 12,5 und 11% und sinkt mit steigendem Wassergehalt des Gemisches, wie folgende Tabelle zeigt:

Wassergehalt des Säuregemisches in Prozent	13,20	14,72	15,49	16,30	16,52	17,63	18,69	19,78	20,07	20,53	24,05	25,31
Stickstoffgehalt des Produktes in Prozent	13,02	12,63	12,58	12,20	12,30	11,72	10,90	10,93	10,67	10,41	9,67	9,09
Löslichkeit in Ätheralkohol in Prozent	23.9	97.4	94.8	99.9	100	100	87,3	97.1	8,74	43.2	6,5	1,4

Die Löslichkeit der bei höherer Temperatur dargestellten Präparate ist größer[1]). Die Viscosität der Ätheralkohollösungen ist eine direkte Funktion der Konzentration der Lösung, ist aber auch bei gleicher Konzentration je nach der Herstellung der Produkte verschieden. Sie steht in keiner direkten Beziehung zum Stickstoffgehalte, doch tritt ihr Maximum beim höchsten Stickstoffgehalte ein. Sie sinkt mit dem Steigen der Nitriertemperatur und mit der Dauer der Berührung des Produktes mit der Nitriersäure und mit dem Steigen des Wassergehaltes der Nitriersäuren. Die höchste Viscosität ist durch wasserärmere Gemische bei kürzerer Dauer der Operation zu erreichen. Wenn die Produkte auch nur sehr geringe Säuremengen enthalten, verlieren sie in kurzer Zeit ihre Viscosität[1]). Die unter 11% Stickstoff enthaltenden Produkte sind meistens in 95 proz. Alkohol, ebenso in Äther unlöslich, dagegen löslich in abs. Alkohol. Die Löslichkeit in abs. Alkohol geht mit jener in Äther-Alkohol nicht parallel und ist wahrscheinlich von der Molekulargröße der Nitrate abhängig[2]). Für annähernde Berech-

[1]) G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 2051 [1906].
[2]) Berl u. Klaye, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **20**, 403 [1907].

nung der Löslichkeitsverhältnisse aus der Zusammensetzung des Nitriergemisches kann die Formel von Kisniemsky[1]) dienen. Bei gleichen Bedingungen nitrierte gebleichte Cellulose (oxycellulosehaltige) zeigt bei etwas niedrigem Stickstoffgehalt bedeutend höhere Löslichkeit in Äther-Alkohol als die Produkte aus gewöhnlicher Cellulose. Chemisch beständige Nitrocellulose löst sich leichter als nicht beständig gewaschene[2]). Alle Cellulosenitrate sind löslich in Nitromethan[3]) und Aceton. Zersetzung, Verbrennungswärmen, Explosionstemperatur usw. sind sehr gründlich erforscht[4]). Dichte 1,66, in Wasser (1,53—1,56)[5]). $n_D = 1,514$, Rechtsdrehung (Präparat mit 10,86—12,44% N)[6]). Durch die Nitrierung wird das Verhalten der Cellulose gegen polarisiertes Licht verändert. Das charakteristische Irisieren der Baumwollfaser mit vorwiegend gelb und braungelbem Aufleuchten geht verloren. Die nitrierte Faser zeigt nur noch schwache Doppelbrechung, die hoch nitrierten Produkte leuchten blau auf, während bei den übrigen eine ausgesprochene Farbe nicht zu beobachten ist. Dadurch kann der Nitrierungsvorgang mikroskopisch verfolgt werden[7]). Durch Jod und Schwefelsäure wird braun, die Färbung verschwindet beim Auswaschen; mit Jod allein ist die Braunfärbung nicht auswaschbar und intensiver bei niedrig nitrierten Produkten[8]). Reduzieren Fehlingsche Lösung[9]). Durch Einwirkung von Natriumhydroxyd unter 30° entsteht Tetranitrocellulose und Oxybrenztraubensäure[10]). Mit Eisenchlorür entsteht Oxycellulose[11]), mit Natrium oder Ammoniumhydrosulfid Azidcellulose[12]). Mit Natriumalkoholat und Wasserstoffsuperoxyd wird die Cellulose regeneriert[13]). Beim Kochen mit Alkalien destilliert mit Wasser eine oximartige Verbindung eines Aldehyds oder Ketons über[14]). Mit Ammoniak entstehen reduzierende Oxycellulosen[15]). Nitrocellulosen gehen unter Bedingungen spontan in Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure usw. über[16]).

Das Produkt mit niedrigstem Stickstoffgehalt ist die

Tetranitrocellulose[17]) $C_{22}H_{36}O_{16}(NO_3)_4$ (Mol.-Gew. 828,33). Amorphes Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aceton und konz. Essigsäure.

Alle Produkte geben bei der Explosion Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff, Stickstoff und Wasser[18]). Die Gase nach der Explosion von Nitrocellulosen erzeugen typische

[1]) Kisniemsky, Mémorial des poudres et salpètres **10**, 64. — Lunge u. Bebie, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 538 [1901]. — Stepanow, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**, 43 [1907].

[2]) C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 1215 [1909]. — O. Guttmann, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 1215 [1909].

[3]) E. Fischer, Schöneberg, D. R. P. Kl. 22b 201 907, 20. Jan. 1907 [30. Sept. 1908].

[4]) O. Poppenberg u. E. Stephan, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **4**, 281 [1909]. — O. W. Willcox, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 1407 [1908]. — G. Finzi, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 549 [1909]. — A. Ssaposchnikow u. W. Sagellowits, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **37**, 1822 [1905]. — A. Ssaposchnikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 1186 [1907]. — E. Berl u. Klaye, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**, 403 [1907].

[5]) H. Rebenstorff, Chem. Centralbl. **1905**, I, 864.

[6]) H. de Mosenthal, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 443 [1907].

[7]) Lunge u. Bebie, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 566 [1901].

[8]) Lunge u. Weintraub, Zeitschr. f. angew. Chemie **12**, 466, 467 [1899]. — C. Napier Hake u. M. Bell, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 374 [1905].

[9]) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 509 [1900].

[10]) E. Berl u. W. Smith jun., Journ. Chem. Soc. **27**, 534 [1908]. — Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 400 [1891]. — L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 872 [1898].

[11]) L. Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 818 [1903].

[12]) C. Haeussermann, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 39, 305 [1906].

[13]) Th. Carlson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4191 [1907].

[14]) C. Haeussermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3956 [1903]; **37**, 1624 [1904].

[15]) L. Vignon u. F. Gerin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 515 [1901].

[16]) Maurey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **28**, 343 [1849]. — Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **37**, 134 [1853]. — Kullmann, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 676 [1856]. — Pelouze, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **59**, 363 [1864]. — De Luca, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **59**, 487 [1864].

[17]) E. Berl u. W. Smith jun., Journ. Chem. Soc. **27**, 534 [1908].

[18]) Karolyi, Philosophical Magazine **25**, 266 [1863]. — Abel, Philosophical Transaction **156**, 269 [1866]; **157**, 181 [1867]. — Cross u. Bevan, Cellulose an outline etc. 1903 London. S. 43.

Kohlenoxydvergiftungen wegen ihres Gehalts an Kohlenoxyd. Die Giftigkeitsgrenze an letzterem ist für Kaninchen 0,3% [1]).

Labiles Nitrat [2]) $C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$ (Mol.-Gew. 225.10). Bei kurzer Einwirkung von Salpetersäure (Siedep. 120,5°) auf Cellulose. Durch Wasser wird sie in Salpetersäure und ein Cellulosehydrat zerlegt. Bei 100° im Vakuum gibt unter Abgabe nitroser Gase Oxycellulose.

Celluloseschwefelsäuren [3]) $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$ [4]). Beim Zusammenreiben von Cellulose (Baumwolle) mit Schwefelsäure entstehen verschiedene Produkte je nach den Bedingungen. Bei niedriger Temperatur und bei kurzer Einwirkung hergestellte Produkte sind schwach drehend (teils +, teils —), bei höherer Temperatur werden stärker rechtsdrehende Produkte erhalten, wobei das Reduktionsvermögen wächst. Amorphe, äußerst hygroskopische Körper, die bei höherer Temperatur oft in kleine Kügelchen abscheidbar, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther sind. Beim Kochen mit Wasser werden sie in Schwefelsäure und Glucose gespalten. Alkohol bildet in der Kälte in Alkohol schwerer lösliche Sulfonsäuren mit niedrigem Schwefelsäuregehalt, in der Wärme dextrinartige Körper. Die pulverförmigen, in Wasser leicht löslichen, in Alkohol unlöslichen Calcium-, Barium- und Bleisalze geben beim Kochen Sulfonsäuren mit halb so viel Schwefelsäure als das Ausgangsmaterial.

Cellulosedischwefelsäure [5]) $C_6H_8O_3(SO_3H)_2$. Man löst Cellulose in konz. Schwefelsäure bei 15°, läßt 4 Stunden stehen, verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Baryt und reinigt das Bariumsalz durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Die freie Säure ist sehr unbeständig. Zerfällt beim Kochen mit 2 proz. Schwefelsäure zunächst in

Cellulosemonoschwefelsäure $C_6H_9O_4(SO_3H)$, endlich in Schwefelsäure und Zucker.

Cellulosenitrosulfate [6]) (Salpetersäureschwefelsäureester). Durch Behandeln von Cellulose mit Nitringemisch und vorsichtiges Auswaschen mit kaltem Wasser. Werden von heißem Wasser sowie von wässerigem Aceton hydrolysiert.

Formylcellulose (Celluloseformiat). Beim Stehen von Hydrocellulose (6,5 g) mit Ameisensäure (100 g) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (5 ccm) [7]). Cellulose [8]) und Hydratcellulose können ebenso formyliert werden [9]). Das Monoformiat [8]) ist löslich in Ameisensäure und Chlorzinklösung, unlöslich in verdünnter Essigsäure, Schwefelsäure und Salzsäure, wobei Gelatinierung eintritt. Unlöslich in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Chloroform. Neutrale Lösungsmittel verhindern in kleinen Mengen die Formylierung. Das Bembergsche Produkt ist in verdünnter Essigsäure, Schwefelsäure und Salzsäure löslich. Eine analoge Substanz entsteht durch die Einwirkung von Gemischen von Ameisensäure und Essigsäureanhydrid auf Hydrocellulose [7]).

Acetylcellulosen (Celluloseacetate). Nach den meisten Verfahren entstehen schließlich **Triacetate** einer Reihe hydrierter Cellulosen, von der allgemeinen Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_nH_2O$ [10]). Aus Cellulose (am besten in Hydratform), welche mit konz. Zinkacetatlösung durchtränkt und getrocknet war, mit Acetylchlorid [11]). Mit Essigsäureanhydrid mit Zusatz von $1/_{20}$% Jod [12]), mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid [13]), oder mit Natriumacetat [13]), auch mit 6—8 T. Essigsäureanhydrid allein auf 180° erhitzt [14]). Mit Essigsäureanhydrid und

---

[1]) L. Lewin u. O. Poppenberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **60**, 434 [1909].

[2]) E. Knecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 549 [1904]. — Haeussermann, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **3**, 121 [1908].

[3]) Blondeau, Berzelius' Jahresber. **25**, 582 [1846]. — Marchand, Berzelius' Jahresber. **26**, 616 [1847]. — Flechsig, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 528 [1883]. — Gintl, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 703. — Fehling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 135 [1845].

[4]) König u. Schubert, Monatshefte f. Chemie **6**, 711 [1885]; **7**, 458 [1886].

[5]) A. L. Stern, Chem. News **70**, 267 [1894]; Journ. Chem. Soc. **67**, 77 [1895].

[6]) Cross, Bevan u. R. L. Jenks, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2496 [1901].

[7]) E. Berl u. W. Smith jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 903 [1906].

[8]) R. G. Woodbridge jun., Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1067 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1216.

[9]) J. P. Bemberg, Akt.-Ges., D. R. P. 189 836, 24. Febr. 1906 [19. Okt. 1907].

[10]) H. Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 993 [1906].

[11]) Cross u. Bevan, Journ. Soc. Chem. Ind. **14**, 496, 987 [1895].

[12]) Cross u. Bevan, Cellulose an outline etc. London 1903. S. 35.

[13]) Cross u. Bevan, Chem. News **60**, 163 [1889]; **61**, 123 [1890]; Journ. Chem. Soc. **57**, 2 [1890]. — L. Vignon u. F. Gerin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 588 [1900].

[14]) Schützenberger u. Naudin, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 264.

wenig Schwefelsäure[1][2]), wobei die Cellulose zuerst in Hydrocellulose überführt wird. Mit Essigsäureanhydrid und Mono- und Trichloressigsäure[3]).

Bei ungenügender Dauer der Reaktion und bei Anwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel kann man die zuvor entstehenden **Diacetate** isolieren, welche meistens mit Triacetat gemischt, in Chloroform schwierig und unvollständig, in alkoholhaltigem Chloroform leicht lösliche Massen darstellen.

Darstellung von Triacetat: 5 g einer Hydrocellulose nach Girard dargestellt, werden mit der darin enthaltenen Schwefelsäure mit 20 g Essigsäureanhydrid vermischt, so daß die spontane Erwärmung 30° nicht überschreitet. Die durchscheinende Gallerte wird mit Wasser verrührt, gewaschen und getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die hochmolekularen Glieder sind elastisch, sehr zähe, die mehr hydrolysierten Derivate spröde. Dielektrizitätskonstante bei 20° = 3,9[4]). Das elektrische Isolationsvermögen übertrifft bedeutend das von Kautschuk und Guttapercha[5]). Die unter 50° erzeugten Produkte zersetzen sich beim Erhitzen gegen 250°. Nicht explosiv, nicht entflammbar, sehr schlecht brennbar. Leicht löslich in Chloroform, Epichlorhydrin, Nitrobenzol und Eisessig, etwas weniger in Aceton und Pyridin, unlöslich in Alkohol und Äther, Essigäther, Amylacetat und Glycerin. Alle Acetylprodukte sind in Nitromethan[6]) löslich. Sie werden durch Alkalicarbonate nicht, durch Alkalien sehr schwer zerlegt[7]). Beständig gegen mäßig konz. Säuren, ausgenommen Salpetersäure. Die bei höherer Temperatur gebildeten Produkte werden immer mehr in Alkohol und Aceton löslich und die daraus regenerierte Cellulose wird immer mehr spröde[8]). Die nach der Verseifung gewonnenen Cellulosen sind Hydrocellulosen[9]). Wegen ihrer wertvollen Eigenschaften besitzen die Acetylverbindungen der Cellulose großes technisches Interesse[10]).

Acetochlorcellulose[11]) $(C_6H_7O_2)_{34}(CO_2CH_3)_{101}Cl$ (?). Aus Cellulose nach 48stündiger Einwirkung von Essigsäureanhydrid, welches bei — 15° mit Salzsäure gestättigt war.

Acetosulfocellulosen (Celluloseacetosulfate)[12]). Eine Reihe von Komplexen, in welcher auch die physikalischen Eigenschaften entsprechend sich ändern.

Normales Acetosulfat $4\,(C_6H_7O_2)(SO_4)(C_2H_3O_2)_{10}$. Mol.-Gew. 1130,53. Aus 16 g Cellulose 100 ccm eines Gemisches gleicher Gewichtsmengen Eisessig und Essigsäureanhydrid mit 4,5% Schwefelsäure. Gelatinöse, in Wasser unlösliche, aber sehr hydratationsfähige Substanz. Die Hydrate sind leicht löslich in heißem Alkohol. Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol spaltet Schwefelsäure ab.

Die weniger Schwefelsäure enthaltenden Präparate sind unlöslich in Alkohol, löslich in Aceton, die höheren Glieder sind wasserlöslich. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali bleiben wasserlösliche Cellulosesulfate zurück.

Acetylcellulosenitrate (Cellulosenitroacetate). Aus Cellulosenitraten durch Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Zusatz von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur[13]) oder durch Eisessig, Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure[14]). Eisessig allein bewirkt schon die Umwandlung in Gegenwart von Schwefelsäure, Dimethylsulfat, Phosphorsäure usw.[15]). Entsteht direkt aus Cellulose mit einem Nitriergemisch, welches Essigsäureanhydrid

---

[1]) H. Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 993 [1906].

[2]) Lederer, D. R. P. 118 538, 19. Aug. 1899; 120 713, 18. Aug. 1900. — F. Bayer & Co., Elberfeld, D. R. P. 159 524, 2. Aug. 1901.

[3]) Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation Berlin, D. R. P. Kl. 120 198 482, 20. Okt. 1905 [25. Mai 1908].

[4]) A. Campbell, Proc. Roy. Soc. **78**, Ser. A, 196 [1906].

[5]) K. O. Weber, Zeitschr. f. angew. Chemie **12**, 5 [1899].

[6]) E. Fischer, Schöneberg, D. R. P. Kl. 22h 201 907, 20. Jan. 1907 [30. Sept. 1908].

[7]) F. Bayer & Co., Elberfeld, D. R. P. 159 524. 1905.

[8]) L. Lederer, D. R. P. 163 316. 1905.

[9]) C. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 433 [1910].

[10]) W. Dohl, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 743 [1907]. — C. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 433 [1910].

[11]) Zd. H. Skraup, Monatshefte f. Chemie **26**, 1415 [1905].

[12]) Cross, Bevan u. Traquair, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1859 [1905]. — Cross, Bevan u. J. F. Briggs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3531 [1905].

[13]) L. Lederer, D. R. P. 179 947, 24. Juni 1905 [3. Jan. 1907].

[14]) E. Berl u. W. Smith jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 903 [1906].

[15]) L. Lederer, D. R. P. 200 149, 15. Sept. 1906 [8. Juli 1908].

enthält. Die Zusammensetzung ist verschieden, je nach dem Verhältnis des Essigsäureanhydrids[1]) Leicht löslich in Essigäther, Aceton, weniger in Chloroform, Alkohol und Äther. Brennt ruhiger ab als ein Nitrat und kann leicht denitriert werden. Nimmt ohne Vorbehandlung Farbstoffe auf[2]).

Tripropionylcellulose (Cellulosetripropionat). Aus Cellulose und Propionsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure, Zinkchlorid[3]), Neutralsalzen[4]) oder Monochloressigsäure[5]). Löslich in Essigäther, sonst der Triacetylverbindung ähnlich.

Butyrylcellulose (Cellulosebuttersäureester). Aus Cellulose und Buttersäureanhydrid in Gegenwart von Neutralsalzen[4]), Magnesiumbutyrat und Butyrylchlorid[6]) oder Monochloressigsäure[5]). Leichter löslich als das Acetat. Löslich in Essigäther und Aceton[7]).

Acetobutyrylcellulose (Celluloseacetobutyrat). Aus Cellulose, Magnesiumbutyrat, 2 Mol. Acetylchlorid, etwas Essigsäure und Buttersäureanhydrid. Enthält 1 Butyryl- auf 3 Acetylgruppen. Löslich in Aceton[6]).

Palmitylcellulose (Cellulosepalmitat). Entsteht analog den vorigen Verbindungen[6]).

Cellulosephenylacetat. Aus cellulosephenylessigsaurem Magnesium und Phenylessigsäurechlorid[6]).

Formalincellulose. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von wässerigen Alkalien[6]).

Cellulosexanthogenat.[8]) Das Natriumsalz $CS\langle{}^{OR}_{SNa}$, wo $R = n(C_6H_{10}O_5)$, entsteht bei der Einwirkung von Natronlauge und Schwefelkohlenstoff auf Cellulose. In den Lösungen ist wahrscheinlich eine C_{12}-Verbindung vorhanden, das C_{24}-Xanthogenat ist charakteristisch für das Stadium des Festwerdens und ist unlöslich in Wasser. Man behandelt Cellulose mit 15 proz. Natronlauge, preßt ab, wobei die 3—4fache Menge an Natronlauge in der Masse zurückbleibt und bringt im geschlossenen Gefäße mit Schwefelkohlenstoff zusammen: ($C_{12}H_{20}O_{10} : 4\,NaOH : 2\,CS_2 : 3\,O — 4\,OH_2O$). Nach 3—5 Stunden löst in Wasser und fällt mit Alkohol oder Kochsalzlösung aus. Die wässerige, in 1 proz. Lösung schwach rechtsdrehende[9]), sehr zähe Lösung „Viscose" koaguliert beim Stehen freiwillig, rascher beim Erhitzen auf 80—90° unter Bildung von Reversionsprodukten oder Hydratcellulosen, wobei eine starke Volumkontraktion stattfindet. Säuren, Sulfite, Metalloxyde usw. spalten Hydratcellulose ab, wobei auch eine Gewichtszunahme der urprünglichen Cellulose zu beobachten ist, wie es folgende Zahlen zeigen[10]):

	Ausgangsmaterial	Regenerierte Cellulose
	g	g
a)	1,7335	1,7480
b)	1,7415	1,7560
c)	1,8030	1,8350

Essigsäure löst das Alkali aus dem Natronsalz nicht aus. Mit Jod entsteht ein Dioxysulfocarbonat

$$2\,CS\langle{}^{OR}_{SNa} + J_2 = CS\langle{}^{OR}_{S}\text{——}{}^{RO}_{S}\rangle CS + 2\,NaJ.$$

Hat für die Industrie wegen der wertvollen Eigenschaften große Bedeutung.

---

1) E. Berl u. W. Smith jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1837 [1908]; Journ. Chem. Soc. **27**, 534 [1908].

2) L. Lederer, D. R. P. 210 778, 1. Aug. 1906 [8. Juni 1909].

3) R. G. Woodbridge jun., Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1067 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1216.

4) Knoll & Co., D. R. P. 206 950, 1. Febr. 1907 [19. Febr. 1909].

5) E. R. L. Blumer, D. R. P. 175 590, 25. Okt. 1904 [11. Dez. 1906].

6) G. Graf Henckel-Donnersmarck, D. R. P. 112 817. 1900; Chem. Centralbl. **1900**, II, 510.

7) K. O. Weber, Zeitschr. f. angew. Chemie **12**, 5 [1899].

8) Cross, Bevan u. Beadle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1090 [1893]; Journ. Chem. Soc. Ind. **12**, 498 [1893]; Journ. Chem. Soc. **63**, 837 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1513 [1901].

9) L. Vignon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 105 [1904].

10) Cross u. Bevan, Cellulose an outline etc. London 1903. S. 28.

Monobenzoylcellulose (Cellulosemonobenzoat)[1] $(C_6H_9O_4) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Mol.-Gew. 266,11). Aus 1 Mol. Cellulose 2—2,5 Mol. Natriumhydroxyd und 1—1,5 Mol. Benzoylchlorid. Ausbeute 80—85%. Die faserige Struktur des Ausgangsmaterials ist noch nicht verändert.

Cellulosedibenzoat[1] $(C_6H_8O_3) \cdot (O \cdot COC_6H_5)_2$ (Mol.-Gew. 370,14). Aus 1 Mol. Cellulose 7 Mol. NaOH und 5 Mol. Benzoylchlorid. Amorphe Masse. Beide Benzoylverbindungen sind in Eisessig löslich und werden auf Zusatz von Wasser flockig ausgefällt. Mercerisierte Cellulose läßt sich leichter benzoylieren als gewöhnliche[2].

Cellulose Acetobenzoate und Nitrobenzoylnitrate. Durch aufeinanderfolgende Behandlung von Cellulose mit den betreffenden Esterifizierungsreagenzien[3].

p-Toluolsulfosäurecelluloseester. Aus Cellulose, welche zuerst durch Chlorzinksalzsäure gelöst war, mit Alkalien und p-Toluolsulfosäurechlorid. Weißes amorphes Pulver, nahezu unlöslich in Kupferoxydammoniak und Chlorzinksalzsäure, löslich in heißem Eisessig, Epichlorhydrin, Chloroform, Essigäther.

Ähnlich sind auch andere Sulfosäureester mittels Arylsulfochloride darstellbar[4].

α-Phenoldesoxycellulose[5] (α-Phenyldesoxin) $C_6H_7O_2(C_6H_5)_3$ (Mol.-Gew. 342,18). Aus 500 g Filtrierpapier in 4 l Schwefelsäure auf Zusatz von 1 l Benzol. Man läßt stehen, gießt auf Eis und filtriert ab. Dunkelbraune, amorphe Masse. Löslich in Phenol und wird aus diesem durch Alkali gefällt. Enthält etwas Schwefel als SO_2- oder SO_3-Gruppe. Kann nicht acetyliert werden. Beim Nitrieren geht die NO_2-Gruppe in den Kern. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Benzoesäure, etwas Terephthalsäure und Oxalsäure. Mit Salpetersäure außerdem noch Benzaldehyd. Gibt bei der Kalischmelze bei 160—170° Phenylhydrodesoxycellulose (Phenylhydrodesoxin) $2\,C_6H_7O_2(C_6H_5)_3H_2O$ (Mol.-Gew. 471,25) und wenig Benzoesäure.

β-Phenyldesoxycellulose[5] wird wie die α-Phenyldesoxycellulose bereitet, nur nicht in Eis, sondern in Wasser gegossen und der Überschuß von Benzol abdestilliert.

α-Tolyldesoxycellulose[5] (α-Tolyldesoxin). Aus Toluol wird die entsprechende Verbindung gewonnen, besitzt auch ähnliche Eigenschaften.

α-Xylyldesoxycellulose[5] (α-Xylyldesoxin). Aus Xylol wie das Benzolderivat. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Kohlensäure, wenig Terephthalsäure und viel Trimellithsäure.

α-Pseudocumyldesoxycellulose[5] (α-Pseudocumyldesoxin). Aus Pseudocumol, Cellulose und Schwefelsäure. Mit Permanganat entstehen Kohlensäure, Oxalsäure und Pyromellithsäure. Bei der trocknen Destillation bildet sich bis 60% Pseudocumol.

Tunicin (Tiercellulose).[6]

$C_6H_{10}O_5)_n$.

Wahrscheinlich identisch oder polymer[7] mit Cellulose.

Vorkommen: Sicher nachgewiesen bei Tunicaten[8], in den Mänteln von Ascidia mentula und mammillaris[9], Phallusia mammillaris[10]. Vielleicht noch bei verschiedenen anderen Tieren: Copepoden, Spinnen, Heuschrecken, Bienen, Myriapoden[11] neben Chitin.

---

[1] Cross u. Bevan, Chem. News **61**, 87 [1890]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1513 [1901]. — W. Vieweg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3881 [1907].

[2] H. Wickelhaus u. W. Vieweg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 443 [1907].

[3] Cross, Bevan u. Jenks, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2496 [1901].

[4] Aktien-Gesellschaft für Anilinfarbenfabrikation Berlin, D. R. P. Kl. 12o 200 334 10. Jan. 1907 [16. Juli 1908].

[5] A. Nastjukoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 1109 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 821.

[6] Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. **56**, 149 [1859]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **47**, 227 [1858]. — C. Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 318 [1845]. — Schäfer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 312 [1871]. — Löwig - Köllikker, Journ. f. prakt. Chemie **37**, 439 [1888].

[7] Franchimont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **89**, 755 [1879].

[8] A. Reichard, Diss. Heidelberg 1902. S. 46.

[9] C. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 46—56 [1893].

[10] R. Schütze, Mitteil. d. pharmaz. Inst. zu Erlangen **1889**, 2. Heft, 280.

[11] H. Ambronn, Mitteil. aus d. zool. Stat. zu Neapel **9**, 475 [1890]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **20**, 318 [1890].

Darstellung[1][2]: Die pulverisierten Mäntel von Tunicaten werden 1 Stunde mit 1 proz. Kalilauge gekocht, ausgewaschen, 1 Stunde mit 2 proz. Schwefelsäure gekocht, wieder ausgewaschen, endlich mit Alkohol und Äther extrahiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, amorphe Substanz, die alle Reaktionen der Cellulose zeigt[1]. Verbrennungswärme 4163,2[3]. Unlöslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Ammoniak. Widerstandsfähig gegen ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salzsäure. Löslich in Kupferoxydammoniak[2]; Zinkchlorid und Salzsäure. Mit Chlorzinkjod, Jod und Schwefelsäure färbt es sich rot bis violett. Verhält sich bei der Kalischmelze[4] wie Cellulose. Gibt bei der Säurehydrolyse Glucose[5][6] und vielleicht noch geringe Mengen einer anderen Zuckerart[7]. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugt ein dem Cellulosenitrat ähnliches, teilweise in Äther lösliches Produkt. Nach Berthelot in physikalischer Struktur von Cellulose verschieden und widerstandsfähiger gegen Säuren. Nach Winterstein trifft dies aber nicht zu. Fluorborgas verändert in der Kälte nicht, während dabei Cellulose verkohlt[8].

Lignocellulose und Lignin (Holzsubstanz).

Auf diesem Gebiet herrscht noch große Unsicherheit. Die verholzten Pflanzenteile wurden früher als „inkrustierte" Cellulose angesehen, weil nach Entfernung der Inkrusten mit wirksamen Agenzien Cellulose gewonnen werden konnte[9]. Aus den Untersuchungen dieser Periode stammen die Namen Lignose, Lignon, Lignin und Lignoreose, welche undefinierbare Gemische verschiedener Substanzen waren[10]. Paracellulose, Metacellulose und Vasculose sind veraltete Namen für Produkte, welche von Frémy und Urbain aus verholzten, verkorkten und cutinisierten Pflanzenteilen dargestellt worden sind. Paracellulose ist löslich in Kupferoxydammoniak nach Säurebehandlung; Metacellulose ist nicht einmal nach der Säurebehandlung löslich in Kupferoxydammoniak, löst sich aber in Salpetersäure und Hypochloritlösung rasch. Vasculose ist ebenfalls unlöslich in Kupferoxydammoniak, auch nach der Behandlung mit Säuren. Widersteht lange dem Einfluß der konz. Schwefelsäure, wird durch Chlor rasch angegriffen, auch von Hypochloriten und Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Chromsäure und Permanganat. Bildet resinöse, in Alkalien lösliche Säuren und kann so von den Cellulosekörpern entfernt werden. In der Hitze unter Druck wird Vasculose durch Alkalien gelöst[11].

Nach der Ansicht vieler Forscher der Neuzeit liegt im Holze im wesentlichen eine Verbindung von Cellulose mit dem Lignin (die Lignocellulose) vor[12]. Schon Erdmann[13]) nahm

---

1) Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 46—56 [1893].
2) R. Schütze, Mitt. d. pharmaz. Inst. zu Erlangen **1889**, 2. Heft, 280.
3) Berthelot u. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 925 [1890].
4) F. Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3327 [1894].
5) E. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 46—56 [1893].
6) A. P. N. Franchimont, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1938 [1879].
7) E. Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 362 [1893].
8) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. **56**, 149 [1859]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **47**, 227 [1858]. — C. Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 318 [1845]. — Schäfer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 312 [1871]. — Löwig-Köllikker, Journ. f. prakt. Chemie **37**, 439 [1888].
9) Payen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **7**, 1052 [1838]; **8**, 51, 169; **9**, 149 [1839]; Annales des Sc. natur. [2] **2**, 21 [1839]; Mémoire sur les développements des végétaux, p. 271. — Baumhauer, Journ. f. prakt. Chemie **32**, 210 [1844]; Berzelius' Jahresber. **25**, 585 [1846]. — Fromberg, Berzelius' Jahresber. **24**, 462 [1845]. — Chevandier, Annales de Chim. et de Phys. [3] **10**, 129 [1844]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **20**, 138 [1845]. — Petersen u. Schoedler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **17**, 142 [1836]. — E. Kabsch, Jahrb. d. wissensch. Botanik **3**, 357 [1863]. — Sachsse, Chemie und Physiologie der Farbstoffe usw. 1877. S. 146.
10) Payen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **7**, 1052 [1838]; **8**, 51, 169; **9**, 149 [1839]; Annales des Sc. natur. [2] **2**, 21 [1839]; Mémoire sur les développements des végétaux, p. 271.
11) Frémy u. Urbain, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **93**, 926 [1882]; **100**, 20 [1885]; Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **5**, 113 [1882].
12) Die Ansicht ist besonders von Cross u. Bevan vertreten: Journ. Chem. Soc. **44**, 694 [1883]; **55**, 199 [1889]; Pharmac. Journ. Trans. **3**, 570 [1884]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1998 [1880]; **24**, 1772 [1891]; **26**, 2520 [1891]; **28**, 1940 [1895]; Cellulose an outline of the structural elements of plants. London 1903.
13) Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 1 [1866]; Suppl. **5**, 233 [1867].

eine ähnliche komplexe Verbindung in seiner Glykolignose an. Doch ist die Tatsache nicht endgültig festgestellt, denn es ist leicht möglich, daß die ursprüngliche Cellulosegele oder ihre Quellungsprodukte von den kolloiden Saftstoffen der Pflanze teils durch Adsorption, teils durch Gelhautanlagerung umhüllt werden, und vielleicht ist das Lignin nur ein wechselndes Gemenge aus dem ernährenden Saftstrom ausgeschiedener Kolloide, von welchen ein Teil reversibel, ein anderer Teil irreversibel an die Cellulose angelagert ist[1]). Durch Behandlung des Holzes mit Alkalien werden hauptsächlich Pentosane und Hemicellulosen in Lösung gebracht. Diese können ev. auch aus dem ursprünglichen Lignocellulosemolekül entstehen, auf Grund der Beobachtung, daß diese Stoffe beim Kochen des Holzes mit Wasser nicht abgegeben werden. Wenn neuere Versuche direkt mit Holz angestellt worden sind, so müssen die eben im Sinne des so erweiterten Begriffes des Lignocellulosemoleküls aufgefaßt werden. Holz und Lignocellulose können in einen weniger resistenten Teil Lignin (Holzsubstanz) und in Cellulose gespalten werden. Der Übersicht halber sollen die Ergebnisse der Lignocellulosen von denen des Lignins getrennt behandelt werden.

Lignocellulosen.

I. Typus Jute.[2]) (Bastose.)[3])

Zusammensetzung: 46—47% C, 6,1—5,8% H, 47,9—47,2% O.

Enthält meistens 0,8—2% Asche mit 35% Kieselsäure, 15% Kalk und 11% Phosphorpentoxyd. Die Jute (Bastfaser von Corchorus capsularis und C. olitorius) repräsentiert die typische Lignocellulose. Der Stengel von Aeschynomene aspera soll auch aus echter Lignocellulose bestehen. Letztere enthält kein Pentosan, viel weniger Methoxyl als Jute, gibt 11,6% Furfurol und beim Kochen mit Alkalien wird 29,8% gelöst[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Spez. Gew. 1,436, nach der Reinigung mit heißen Alkalien 1,587. Enthält 9—12% hygroskopisches Wasser. Löslich in Zinkchloridlösung, in Zinkchlorid und Salzsäure und in Kupferoxydammoniak. Aus der Lösung in Zinkchlorid wird sofort 78,4%, nach 16stündigem Stehen nur 29% der ursprünglichen Substanz durch Säuren ausgefällt. Gibt bei der trocknen Destillation[5]) 32,87% Kohle, 43,15% Destillat, 12,33% Kohlensäure und 11,65% andere Gase. Die Zusammensetzung des Destillates war 6,85% Teer, 1,40% Essigsäure und 10,08% Methylalkohol. Die Gase enthielten 85,29 Volumproz. Kohlenoxyd, 1,73 Sauerstoff und 12,98 übrige Produkte. Nach 9stündigem Erhitzen mit Wasser und Bariumcarbonat auf 140° gehen 20% der Jute in Lösung. Liefert mit Chlorgas in Gegenwart von Wasser ein in Natriumsulfit mit roter Farbe lösliches chinonähnliches Chlorid, Lignonchlorid $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$, unter Zurückbleiben von Cellulose. Brom wirkt ähnlich, aber unvollständiger. Folgende Zahlen zeigen die Jodabsorption aus einer $^1/_{10}$n-Jodlösung in Jodkalium:

Gewicht der Jute	angewandte Lösung in ccm	adsorbierte Jodmenge in %
2,117	60	12,2
2,635	60	11,3
2,726	60	13,0
2,463	30	9,0
2,500	30	9,8

Bei Digerieren von Jute mit $^1/_{10}$n-Jodlösung bei 18° erreicht man eine konstante Adsorption von 12,9—13,3%. Verdünnte Salpetersäure bei 50—80°, Salpetersäure und Kaliumchlorat, Sulfite und Bisulfite bei höherer Temperatur lösen die Nichtcelluloseteile auf, wobei die Cellulose mehr oder weniger angegriffen wird. Die Ausbeute an Cellulose ist je nach der Methode 73—80%. Nach 12stündigem Erhitzen mit Bisulfit auf 110° tritt ein Gewichtsverlust von 11,0% ein, nach 10stündigem Erhitzen auf 120—130° 27,5%, und die Lösung ent-

[1]) H. Wislicenus, L. Jost u. M. Kleïnstück, Tharander forstl. Jahrbuch **60**, 313 [1909].

[2]) Ausführliche Untersuchung über Jute bei Cross u. Bevan. Cellulose an outline etc. London 1903. S. 92. — O. Mühlhauser, Dinglers polytechn. Journ. **283**, 88 [1892].

[3]) Cross u. Bevan, Chem. News **44**, 64 [1881].

[4]) W. C. Hancock u. O. W. Dahl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1558 [1895].

[5]) Chorley u. Ramsay, Journ. Soc. Chem. Ind. **11**, 872 [1892].

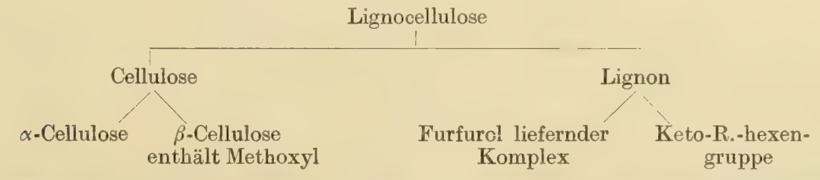
hält schon Furfurol; nach 9stündigem Erhitzen auf 140° ist der Gewichtsverlust 22,6%. Gibt bei der Destillation mit Salzsäure (spez. Gew. 1,06) etwa 8,55% Furfurol und bei der Hydrolyse geringe Mengen Pentosen[1]). Gibt nach 5minutigem Kochen mit 1proz. Natronlauge 8%, nach 60 Minuten 15% am Gewichte ab, ohne wesentliche Änderung in den Eigenschaften zu erleiden. Über 100° wird sie durch Alkalien in lösliche Produkte übergeführt. Säuren erzeugen nach längerem Einwirken auch lösliche Produkte. 7proz. Schwefelsäure löst nach 18 Stunden bei 60—80° 12%, nach 12 Stunden bei 80—90° 9,7%, nach 42 Stunden bei 80—90° 23%.

Die Lösung enthält nach der Säurebehandlung einen Körper, welcher bei 105° getrocknet folgende Zahlen gibt: 46,08—46,29% C, 5,75—5,95% H, und welche die charakteristische Chinonreaktion gibt, bei der Destillation mit Salzsäure Furol liefert, geht mit Phenylhydrazin eine Verbindung ein, welche krystallinisch ist und 9—10% Stickstoff enthält. Der Rückstand zeigt die ursprünglichen Eigenschaften der Jute. Bei der Einwirkung von kochenden Säuren findet Zersetzung des löslichen Körpers in Furol, Essigsäure usw. statt.

Bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure gibt annähernd 1 mg Jute 0,9 ccm Kohlensäure. Mit verdünnter Salpetersäure auf 100° erhitzt entstehen 63—66% Cellulose, 4—5,5% Oxalsäure, 5,3—5,8% intermediäre Produkte, 14—18% Essigsäure, außerdem Kohlensäure, Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff und verschiedene Gase, welche von der Salpetersäure herrühren. Hypochlorite bilden teilweise Oxydationsprodukte, Hypobromite in Gegenwart von Alkali Bromoform und Tetrabromkohlenstoff[2]). Methylzahl der Jute 16,8 in einer lufttrocknen Probe mit 10,06% Wassergehalt und 18,7 bei 100° getrocknet[3]).

Durch Erhitzen mit Phenolen oder phenolätherhaltigen Teerölen wird der Ligninteil aufgelöst und bleibt Cellulose zurück[4]). Bei der Behandlung mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff bleibt ein Teil immer ungelöst. Beim Ansäuern des Filtrates bleiben furfurolliefernde Bestandteile in Lösung, während der Niederschlag mit Chlor und Natriumbisulfit nur sehr schwach reagiert und der unlösliche Rückstand die ursprünglichen Eigenschaften der Jutefaser zeigt.

Die bei der Abspaltung des Ligninrestes entstehende Cellulose ist nicht homogen, denn ein Teil davon ist resistenter gegen hydrolytische und oxydative Agenzien. Diese ist die **α-Cellulose** (eine Oxycellulose), die andere weniger resistente ist die **β-Cellulose**, welche bei derselben Behandlung in lösliche Form übergeführt wird und enthält auch Methoxylgruppen. Die **Nichtcellulose** (der Ligninrest) enthält viel Methoxyl, $CH_2 \cdot CO$-Reste und auch Pentosen und wird nach Cross und Bevan mit dem Namen Lignon bezeichnet. Den Spaltungsvorgang und dessen Produkte soll folgendes Schema zeigen:



Reaktionen: Mit Anilinsalzen und vielen aromatischen Basen entsteht in wässeriger Lösung Goldgelbfärbung. In diesen Fällen kann aber die Reaktion auf aldehydartigen Nebenprodukten beruhen, so daß die Verhältnisse kompliziert werden[5]). Phloroglucin mit Salzsäure gibt rote Färbung. Dabei vollzieht sich aber unabhängig von der Farbenreaktion die Bildung eines mit Wasser nicht zerlegbaren und bei Jute 4,2—4,34% Phloroglucin enthaltenden Körpers[5]). Jodjodkalium färbt dunkelbraun. Nach der Behandlung mit Chlor färbt sich mit Natriumsulfitlösung rot. Eisenchlorid färbt grün, vielleicht wegen Spuren von Tannin. Mit Ferriferricyanid (Ferrichlorid und Kaliumferricyanid in äquivalenten Mengen) färbt sich unter Zunahme von 20—25% an Gewicht tief blauschwarz, wobei sich eine Art Berlinerblau bildet[6]). Mit Chromsäure entstehen 85—90% eines grünlichen, stark glänzenden Produktes, welches 2—2,5% Cr_2O_3 enthält und sonst aus Oxycellulose besteht[7]).

---

[1]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1046 [1889].
[2]) N. Collie, Journ. Chem. Soc. **65/66**, 262 [1894].
[3]) A. Benedict u. M. Bamberger, Monatshefte f. Chemie **11**, 267 [1890].
[4]) F. A. Bühler, Die chemische Industrie **26**, 138 [1903].
[5]) Cross, Bevan u. J. Briggs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3119 [1907].
[6]) Cross u. Bevan, Journ. Soc. Chem. Ind. **12**, 104 [1892].
[7]) Cross u. Bevan, Chem. News **64**, 63 [1891].

Derivate: Benzoylderivat $C_{19}H_{22}O_{10}$. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali. Die ursprüngliche Substanz nimmt dabei 36% an Gewicht zu.

Acetylderivat. Beim Kochen von Jute mit Essigsäureanhydrid. Dabei erleidet das Ausgangsmaterial molekulare Veränderungen.

Nitrojute.[1]) Bei der Nitrierung von Jute mit Schwefelsäure — Salpetersäure. Die beste Ausbeute (145,4%) wird erzielt, wenn man 50 g Jute innerhalb 2 Stunden in ein auf 15° abgekühltes Gemisch von 250 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) und 500 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) einträgt, wobei eine Temperaturerhöhung zu vermeiden ist. Enthält 12% Stickstoff und zeigt die Zusammensetzung einer Pentanitrocellulose $C_{12}H_{15}O_5(ONO_2)_5$. Schmelzp. 162°. Helle, bräunlichgelbe, aus unendlich vielen Härchen bestehende Masse mit Seidenglanz. Die Form der ursprünglichen Faser ist wenig verändert, nur ein Abtrag der äußeren Schichten ist bemerkbar. Unlöslich in heißem und kaltem Wasser, Äther, Benzol, Alkohol, löslich in Essigäther und gelatiniert beim Erkalten. Löslich in Nitrobenzol und gibt beim Erkalten eine gelbe, klare Gelatine. 60 g einer Mischung von 2 T. Äther und 1 T. Alkohol lösen 11,90%; vom Rückstand löst Aceton 1%. Brennt rauchschwach ab, detoniert durch Schlag und verhält sich beim Entzünden ähnlich wie Knallquecksilber. Kalte Schwefelsäure löst unter Abspaltung von Salpetersäure. Mit Natronlauge läßt sie sich nicht abbauen zu niedrigeren Derivaten, aber ein Teil wird aufgelöst, vermutlich unter Bildung von oxybrenztraubensaurem Natron, und der Rückstand bleibt unverändert.

Lignonchlorid $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ bei 100°. Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf die Jutefaser. Dabei bildet sich Salzsäure, welche dem verbrauchten Chlor an Gewicht gleich ist. Löslich in Alkohol, wird daraus durch Essigsäure in weißen Flocken gefällt. Löslich in Bisulfitlösung mit roter Farbe. Bei vorsichtigem Erhitzen gibt ein Sublimat, welches Chinonchlorid enthält. Mit Wasserstoff statu nascendi entsteht Trichlorpyrogallol. Lignonchlorid hat ähnliche Eigenschaften wie die chlorierten Derivate des Pyrogallols: Mairogallol und Leukogallol, welche nach dem allgemeinen Typus[2]):

$$CO\left\langle\begin{array}{l}CH = CH\\ \underset{(OH)_2}{C} - \underset{(OH)_2}{C}\end{array}\right\rangle CH_2$$

aufgebaut sind. Die weitere Chlorierung des Produktes[3]) in Eisessiglösung führte zu einer Substanz, welche $C_{38}H_{44}Cl_{11}O_{16}$ Zusammensetzung zeigte und welche mit der Sacchulminsäure von Sestini[4]) Ähnlichkeit zeigt.

Lignonbromid. Entsteht unvollständig bei der Behandlung von Jute mit Brom, leichter durch Lösen von Jute in Zinkchlorid und Salzsäure und Versetzen der Lösung mit Brom. Nach kurzem Stehen fällt man mit Wasser und man erhält ein Produkt mit 10,2% Br. Nach 16stündigem Stehen wird eine Substanz gewonnen, welche 19.5% Br enthält.

II. Typus. Lignocellulose aus Holz.

Vorkommen: In vielen Holzarten; die Produkte zeigen oft untereinander erhebliche Unterschiede.

Darstellung:[5]) Holzschliff aus Espenholz (Populus tremula) wird 36 Stunden mit Wasser eingeweicht und ebensolange mit 5proz. Salzsäure stehen gelassen. Nach der Extraktion mit Alkohol und Äther wird die Masse zuerst mit 5proz. Ammoniak, dann zur völligen Entfernung des Xylans 6mal je 36 Stunden lang mit 10proz. Natronlauge behandelt. Der zerriebene Rückstand wird wieder mit 5proz. Salzsäure 36 Stunden stehen gelassen, endlich mit Wasser chlorfrei gewaschen und nach dem Trocknen noch einmal mit Alkohol und Äther ausgezogen. Ausbeute 55% bei 12,4% Wassergehalt des lufttrocknen Präparates.

Bestimmung der Lignocellulosen: Zum qualitativen Nachweis können die bei Jute und bei Lignin angeführten Farbenreaktionen dienen. Die quantitative Bestimmung beruht auf der Reaktion mit Phloroglucin. Man digeriert die Substanz 16 Stunden mit einer Normallösung von Phloroglucin in Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bestimmt die Menge des ver-

---

[1]) O. Mühlhauser, Dinglers polytechn. Journ. **283**, 88, 137 [1892].

[2]) Hantzsch u. Schniter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2033 [1887].

[3]) Cross u. Bevan, Journ. Chem. Soc. **43**, 18 [1883].

[4]) Sestini, Gazzetta chimica ital. **12**, 292 [1882]; Journ. Chem. Soc. **42**, 1182 [1882].

[5]) G. Lange, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 15 [1889]. — K. Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 209 [1906].

brauchten Phloroglucins mit Furfurol oder Formaldehydlösung bei 70°. Die Titrationsmethode ist eine empirische; als Indicator dient halbgeleimtes Zeitungspapier[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: In allen Lösungsmitteln unlöslich, sogar in Kupferoxydammoniak nur teilweise löslich. Mit Wasser unter Druck erhitzt, gehen schon bei 150° vielleicht den Furfuroiden nahestehende Verbindungen und gleichzeitig Mannane und Galaktane in Lösung. Methylfurfurol liefernde Substanzen werden bei etwas höherer Temperatur gelöst, wie es aus den folgenden Versuchen mit Espenlignocellulose ersichtlich ist[2]):

Art der Erhitzung	Erhalten Furol %	Methylfurol %
1 Stunde zwischen 145° und 152°	1,85	0,60
1 „ „ 158° „ 164°	1,35	1,07
1 „ „ 170° „ 175°	1,29	1,06
1 „ „ 175° „ 185°	1,05	0,71
1 „ „ 205° bis 210°	0,98	0,56
12 „ auf 210°	Spuren	0,27

Liefert bei der Kalischmelze bis 185° neben Cellulose Ligninsäuren, wenig Ammoniak, mit Spuren höherer Basen, dann Ameisensäure, Essigsäure, Spuren von höheren Fettsäuren, Protocatechusäure und Brenzcatechin[3]). Ein Espenholzpräparat gab bei der Destillation mit Salzsäure (spez. Gew. 1,06) 2,29% Furol und 0,5% Methylfurol, aus der Phloroglucinverbindung berechnet, und 1,75% Furol bzw. 0,37% Methylfurfurol, aus der Barbitursäureverbindung berechnet[2]). Über das Verhalten gegen Salpetersäure geben Aufschluß die Versuche mit Buchenholz, wobei zu beachten ist, daß das Xylan durch Behandlung mit Alkalien vorher nicht entfernt war.

Mit 9,64 proz. Salpetersäure auf 95—100° wurde erhalten: 48% faseriger Rückstand (fast reine Cellulose), 11,8% flüchtige Säuren (hauptsächlich Essigsäure), 3,84% Oxalsäure und 26,16% lösliche Abkömmlinge der Nichtcellulosen. Dabei scheinen zuerst die Keto-R-Hexenmoleküle der Lignocellulose völlig zerstört, dann die Pentosane und die β-Cellulosen (s. bei Jute) angegriffen und unter Oxydation aufgelöst zu werden. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte waren Kohlenoxyd, Stickstoffdioxyd, Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoff und Cyanwasserstoffsäure[4]).

Die Reaktionen sind dieselben wie bei der Jute.

Lignin. (Holzsubstanz, Lignon.)[5])

Man versteht unter Lignin die nichtcellulosen Anteile der Lignocellulose oder, in weiterem Sinne, auch die des Holzes. Viele Anhaltspunkte über sein Wesen haben wir nicht, denn die Substanz ist bis jetzt nicht unzweifelhaft isoliert. Nur einige weniger gut charakterisierte Derivate (Ligninsäuren, Ligninsulfosäuren) und Zersetzungs- oder Nebenprodukte sind bekannt.

Meistens suchten die Forscher das Lignin in den Trägern der sog. Ligninreaktionen aufzufinden. Tiemann und Haarmann[6]) nahmen als Ursache dieser Reaktionen Coniferin an, und dieses Resultat wurde hin und wieder bestätigt[7]). Nach einigen liegt im Coniferin ein Zersetzungsprodukt des Lignins vor[8]). Später wurde auf Grund sehr mangelhafter Beweise die Gegenwart von Vanillin in der Holzsubstanz durch Singer[9]) wahrscheinlich gemacht, welche Vermutung nachher durch verschiedene Forscher verstärkt worden

[1]) C. Cross, E. Bevan u. J. Briggs, Chem.-Ztg. **31**, 725 [1907].
[2]) K. Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 15 [1889].
[3]) Lange, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 15 [1889].
[4]) Baly u. Chorley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 922 [1895].
[5]) Der Name stammt von Cross u. Bevan und soll auf die Ketonkonstitution des Lignins deuten.
[6]) F. Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 608 [1874].
[7]) E. Tangl, Flora **57**, 239 [1874]. — v. Höhnel, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **76**, I, 663 [1877]. — M. Singer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **86**, I, 345 [1882]. — R. Müller, Flora **57**, 399 [1874]. — V. Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 1029 [1904].
[8]) Marasse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 86 [1869]. — Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 223 [1867]. — Bente, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1136 [1875].
[9]) M. Singer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **86**, I, 345 [1882].

ist[1]). Nickel[2]) und Seliwanoff[3]) bestritten die Gegenwart von Vanillin auf Grund der Verschiedenheit in der Farbennuance und in der Empfindlichkeit der Phloroglucin- und Anilinprobe; sie nahmen aber wegen des Auftretens der Aldehydreaktionen ein vielleicht noch unbekanntes aromatisches Aldehyd an. Die phantastischen Vorstellungen von Ihl, daß im Lignin Zimtaldehyd, Eugenol, Safrol und Anethol vorliegen, haben überhaupt keinen reellen Grund[4]). Nach Tiemann sollen die im Kreosot aufgefundenen Verbindungen, wie Guajacol, Kreosol, Methylkreosol usw., präformiert im Holz vorhanden sein[5]). Nach Potter[6]) soll die Ligninreaktion gebende Substanz aus den innersten Verdickungsschichten der Holzzell membranen schon mit kochendem Wasser extrahiert werden.

Die unter dem Namen Hadromal[7]) aus Holz durch Extraktion mit heißem Zinnchlorür isolierte Substanz ist höchst wahrscheinlich ein Gemisch von Vanillin, Methylfurfurol, Brenzcatechin und wenig Coniferin, wie es aus den Versuchen durch Behandlung von Holz mit Wasser bei 180° in luftleer gepumpten Bomben und mit dem elektrischen Strom in der Wärme hervorgeht[8]). Dieses Gemisch ist vielleicht der Träger der sog. Ligninreaktionen, kann aber auch nicht als die eigentliche Holzsubstanz betrachtet werden, höchstens als Nebenprodukt, denn man erhält davon aus 50 kg Holzmehl nur 35—40 g[9]) und weil einige der Reagenzien, z. B. Phloroglucin, außer den gefärbten Substanzen auch weitere Verbindungen mit dem Ligninrest der Lignocellulosen eingehen[10]).

Eine zusammenfassende Behandlung der vorliegenden Versuche läßt sich bei dem Mangel an genauen Tatsachen nicht ausführen. Darum sollen die wichtigeren Ergebnisse einzeln kurz beschrieben werden.

Zusammensetzung: Auf Grund der isolierten Sulfosäuren sind folgende Formeln für Lignin aufgestellt worden: $C_{26}H_{30}O_{12}$ [11]), $(C_{40}H_{42}O_{11})_n$ [12]).

Zur Orientierung über die Zusammensetzung des noch nicht isolierten Lignins sollen einige Elementaranalysen verschiedener Holzarten dienen, welche an bei 110—115° getrockneten Proben aus verschiedenen Teilen der Bäume ausgeführt worden sind[13]). Gleichzeitig sind auch die betreffenden Verbrennungswärmen angeführt.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff		Asche	Verbrennungswärme
Eichenholz (Mittel von 8 Analysen) .	50,16	6,02	43,45		0,37	4620
Eschenholz (Mittel von 4 Analysen) .	49,18	6,27	43,98		0,57	4711
Hagebuche (Mittel von 11 Analysen) .	48,99	6,20	44,31		0,50	4728
Buche (Mittel von 6 Analysen) . . .	49,06	6,11	44,17	0,09	0,57	4785—4766
Birke (Mittel von 2 Analysen) . . .	48,88	6,06	44,67	0,10	0,29	4771
Tanne (Mittel von 2 Analysen) . . .	50,36	5,92	43,39	0,05	0,28	5035
Fichte (Mittel von 2 Analysen) . . .	50,31	6,20	43,08	0,04	0,37	5085

[1]) Hoffmeister, Landw. Jahrbücher **17**, 260 [1888]. — Lindsey u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **267**, 341 [1891]. — Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 333 [1880]. — E. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 662 [1880]; **27**, 3409 [1894]; **18**, 3335 [1884].

[2]) E. Nickel, Chem.-Ztg. **11**, 1520 [1887]; Botan. Centralbl. **38**, 753 [1889]; Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen. 1890. S. 32.

[3]) Th. Seliwanoff, Über Holzstoff und seine Reaktionen. Arbeiten d. St. Petersburger Naturforscher-Gesellschaft, V. Abt. d. Botanik **20**, 20 [1889]; Botan. Centralbl. **45**, 279 [1891].

[4]) A. Ihl, Chem.-Ztg. **13**, 432, 560 [1889]; **15**, 201 [1891].

[5]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1136 [1875].

[6]) M. C. Potter, Annals of Botany **18**, 121 [1904].

[7]) F. Czapek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 141 [1899]. — Browne jun. u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1457 [1902].

[8]) V. Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 987 [1904].

[9]) K. Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 210 [1906].

[10]) Cross, Bevan u. Briggs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3119 [1907].

[11]) Lindsey u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **267**, 364 [1892]. — Seidel, Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, 951, 1307 [1900].

[12]) P. Klason, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **3**, Nr. 5, 1 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1302.

[13]) E. Gottlieb, Journ. f. prakt. Chemie **28**, 385 [1883].

In welchen Mengenverhältnissen das Lignin in den verschiedenen Holzarten vorkommt, darüber orientiert die folgende Tabelle[1]), wobei die „Nichtcellulose“ annähernd als Lignin betrachtet werden kann:

Holzart	Wassergehalt %	In Wasser lösliche Substanz %	Harz %	Cellulose %	Nichtcellulose %
Tanne	13,87	1,26	0,97	59,99	29,91
Fichte	12,87	4,05	1,63	53,27	28,18
Eiche	13,12	12,20	0,91	39,47	34,30
Rotbuche	12,57	2,41	0,41	45,47	39,14
Betula alba	12,48	2,65	1,14	55,52	28,21
Linde	10,10	3,56	3,93	53,09	29,32
Espe	12,10	2,88	1,37	62,77	20,88
Weide	10,66	2,65	1,23	55,72	28,74
Alnus glutinosa	10,70	2,48	0,87	54,62	31,33

Vorkommen: Bei den Gefäßkryptogamen ist die Verholzung außerordentlich verbreitet, und kann sich auf nahezu sämtliche Gewebeformen erstrecken. — So tritt Lignin auf in den Parenchymzellwänden mancher Farne, in Mesophyllwänden der Lycopodien[2]), in den Wänden der Epidermiszellen des Blatteiles und in den Sporangienwänden[3]). Allgemein verbreitet in den verholzten Geweben der höheren Pflanzen.

Über den Ligningehalt verschiedener Pflanzenteile geben gute Vergleichswerte die Methylzahlen, welche die Mengen des abspaltbaren Methyls in Zehntelprozenten angeben. Einige der wichtigeren Bestimmungen sind hier zusammengestellt[4]):

Stammpflanze und Vorbereitung derselben	Wassergehalt %	Methylzahl lufttrocken	Methylzahl bei 100° getrocknet
Acer pseudoplatanus, Stamm	10,38	27,5	30,6
Acer pseudoplatanus, Stamm, extrahiert mit Wasser, Alkohol und Äther			30,5
Acer pseudoplatanus, Holzschliff, Stamm	6,78	28,5	30,6
Robinia pseudacacia, Holzschliff, Ast	9,73	21,4	23,7
Robinia pseudacacia, Holzschliff, Ast, extrahiert	7,99	22,6	24,5
Betula alba, dreijähriger Stamm	16,04	21,6	25,7
Pyrus communis, Stamm	10,18	28,8	32,1
Quercus pedunculata Ehrh., Stamm	10,02	25,8	28,6
Quercus pedunculata Ehrh., Stamm	8,49	24,1	26,3
Alnus glutinosa, Stamm	9,08	26,3	28,9
Fraxinus excelsior, Stamm	8,56	24,8	27,1
„ „ Holzschliff, Stamm	10,06	24,2	26,9
„ „ „ „ extrahiert	10,36	23,9	26,6
„ „ „ Ast	10,32	27,1	30,2
„ „ „ „ extrahiert	7,29	27,0	29,1
Abies excelsa, Stamm	7,72	19,9	21,5
„ „ „	10,34	20,2	22,5
„ „ „	9,72	21,6	23,9
„ „ aus dem Zentrum des siebzigjährigen Stammes	12,06	22,7	25,9
„ „ aus den jüngsten Jahresringen	10,49	20,8	23,2
„ „ Holzschliff vom Stamm	11,04	21,0	23,6
Pinus silvestris, Holzschliff vom Stamm	9,62	20,4	22,5
Pinus laricio, Stamm	10,08	18,6	20,5

[1]) Cross u. Bevan, Cellulose an outline etc. London 1903. S. 176.

[2]) K. Linsbauer, Österr. botan. Zeitschr. **49**, 317 [1899]. — Burgerstein, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **70**, I, 9. Anm. [1874].

[3]) Lemaire, Annales des Sc. natur. [6] **15**, 297 [1882]. — Thomae, Jahrb. f. wissensch. Botanik **17**, 99 [1886].

[4]) R. Benedikt u. M. Bamberger, Monatshefte f. Chemie **11**, 260 [1890].

Stammpflanze und Vorbereitung derselben	Wassergehalt %	Methylzahl	
		lufttrocken	bei 100° getrocknet
Pinus laricio, Stamm	8,65	19,4	21,2
Prunus avium, Stamm	9,28	21,6	23,8
Larix europaea, Stamm	11,21	17,7	19,9
Larix europaea, Stamm	9,31	24,3	26,8
Tilia parvifolia, Stamm	7,50	23,7	25,6
Swietenia Mahagony, Stamm	9,46	24,1	26,6
Juglans regia, Stamm	9,32	20,6	22,7
Juglans regia, Nußschalen	9,34	33,9	37,4
Populus alba, Holzschliff vom Stamm	6,73	24,2	25,9
Fagus silvatica, Stamm	9,82	27,3	30,2
Fagus silvatica, Stamm	7,40	24,3	26,2
Fagus silvatica, Holzschliff vom Stamm	9,65	24,4	27,0
Ulmus campestris, Stamm	10,29	26,2	29,2
Ulmus campestris, Holzschliff vom Ast, extrahiert	8,42	25,2	27,5
Abies pectinata, Stamm	8,40	22,5	24,5
Salix alba, Stamm	7,67	21,4	23,1
Carpinus Betulus, Stamm	8,87	24,3	26,6

Wheeler[1]) bestimmte die Methylzahlen für einige Holzarten von Nordkarolina nach dem Trocknen der Substanz bei 100°. Das Holz wurde kleineren Zweigen entnommen und nach Entfernung der Borke in dünne Späne zerschnitten.

Holzart	Methylzahl
Diospyros Virginiana L.	19,5
Magnolia tripetala L.	25,7
Sassafras sassafras (L.) Kant.	24,4
Castanea pumila (L.) Mill.	21,6
Platanus occidentalis L.	22,3
Hamamelis virginiana L.	26,7
Hicoria glabra (Mill.) Britton	23,2
Liquidambar Styraciflua L.	22,4
Cornus florida L.	23,7
Gleditschia triacanthos L.	24,7
Ailanthus glandulosa Dest.	25,2
Melia Azederach L.	23,5
Paulownia tomentosa (Thunb.)	24,0
Gymnanthes lucida	29,5
Fagara flava	21,9

Aus den Methylzahlen läßt sich annähernd der Ligningehalt berechnen. Nimmt man den von Schulze für die Eiche gefundenen Ligningehalt zu 54,1%, welcher aus dem Gewichtsverluste bei der Maceration mit Kaliumchlorat und Salpetersäure bestimmt wurde[2]), als richtig an, so erhält man für einige der oben angeführten Methylzahlen folgende Ligninwerte:

Material	Methylzahl im Mittel	Ligningehalt	
		nach Bamberger und Benedikt	Nach Schulze
Nußschalen	37,4	70,0	65,9
Steineiche (Quercus pedunculata)	28,6	54,1	54,1
Alnus glutinosa	28,9	54,6	52,0
Carpinus Betulus	26,4	49,9	51,6
Robinia pseudacacia	24,2	45,9	47,0
Pinus laricio	21,3	40,3	42,0

[1]) A. S. Wheeler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2168 [1895].
[2]) Schulze, Chem. Centralbl. **1857**, 321.

Auf Grund dieser Bestimmungsmethode führte A. Cieslar eine ausführliche Untersuchung über den Ligningehalt der Nadelhölzer[1]) aus. Nach diesen Ergebnissen schwankt der Ligningehalt mehr innerhalb der einzelnen Nadelholzart, als bei verschiedenen Coniferenhölzern. Das Splintholz der Schwarzföhre enthält 39,10%, der Weißtanne 45,50%, der Fichte 43,81%, der Zirbe 44,29% Lignin. Die Fichte zeigt in ihrem natürlichen Vorkommen größere Ligningehalte als in wilden, außerhalb des natürlichen Vorkommens liegenden Standorten. An der oberen Grenze des baumförmigen Vorkommens scheint sie ligninärmer zu sein. Auf gleiche Holzgewichte bezogene Ligningehalte fallen von der Stammbasis bis zum Gipfel, und dieses Verhältnis wird durch verschiedene Umstände beeinflußt, z. B. durch die Größe der Krone und die Höhe des Kronenansatzes. Das Kernholz enthält mehr Lignin als Splint- bzw. jüngeres Holz aus derselben Stammhöhe. Solange das Holz durch lebendes Markstrahlenparenchym mit dem Cambiummantel in Verbindung steht, wächst fortwährend der Ligningehalt der Zellwandsubstanzen. Bei dem Splintholz der Weißtanne und der Schwarzföhre nimmt das Lignin von der Stammbasis bis zum Gipfel rascher ab als das spezifische Trockengewicht; bei dem Kernholz der Fichte und Zirbe sind die Verhältnisse umgekehrt. Im gleichen Holzvolum ist der Ligningehalt bei der Fichte, Weißtanne und Schwarzföhre in der Regel an der Stammbasis größer als in zwei Drittel Stammhöhe und ist abhängig von den Beastungsverhältnissen. Holz mit größerem Spätholzanteile enthält mehr Lignin, rasch erwachsenes Holz der Fichte und Weißtanne im gleichen Volum geringere Ligninmengen als das langsam erwachsene. Gute Ernährung des Baumes und günstige Beleuchtungsverhältnisse befördern die Ligninbildung. Das ligninreichere Holz wird dort gebildet, wo der Schaft mechanisch am meisten in Anspruch genommen wird. Mit zunehmendem Alter steigt der Ligningehalt der Pflanzen stärker als der an Cellulose[2]).

Bildung: Die Verholzung tritt in jungen Tracheiden immer im lebenden protoplasmaerfüllten Zustande ein. Zuerst verholzen hier die Schraubenleisten, während die Zellwand noch Cellulosebeschaffenheit zeigt[3]). Beim Aufhören des Wachstums ist auch der Verholzungsprozeß beendet[4]). Die Bildung der verholzten Membranen vom Standpunkte der Kolloidenlehre aus wurde in neuester Zeit von Wislicenus, Jost und Kleinstück studiert[5]). Die bei der Verholzung stattfindenden mechanischen Veränderungen hat Sonntag untersucht[6]).

Bestimmung: Da Holz mit Jodwasserstoffsäure Methyljodid bildet, Cellulose aber nicht, so kann durch Ermittlung der Methylzahl der Ligningehalt annähernd bestimmt werden. Man erhitzt zu dem Zweck die Substanz mit Jodwasserstoffsäure, welche 8% Essigsäureanhydrid enthält, destilliert das Methyljodid ab[7]) und bestimmt das Jod als Jodsilber.

Die beste Bestimmungsmethode ist dieselbe, wie sie bei Lignocellulose beschrieben ist: mit Phloroglucin.

Bei älteren Versuchen wurde der Ligningehalt in verholzten Membranen aus dem Gewichtsverlust, welchen die Substanzen bei der Maceration mit Kaliumchlorat und Salpetersäure nach der Extraktion mit Wasser, Alkohol und Äther erleiden, bestimmt[8]).

Physiologische Eigenschaften: Spaltpilze sind fähig, ligninhaltige Lösungen derart zu verändern, daß die Phloroglucinreaktion ausbleibt[9]). Einige Bakterien sind fähig, verholzte Zellwände aufzulösen[10]), und viele holzbewohnende Pilze tun desgleichen[11]): Penecillium glaucum[12]), Merulius lacrimans[13]), Bulgaria inquinans[14]) usw.

---

[1]) A. Cieslar, Mitteil. aus d. forstl. Versuchswesen Österreichs **1897**; Centralbl. f. Agrikulturchemie **28**, 250 [1899].

[2]) J. König, A. Fürstenberg u. R. Murdfield, Landw. Versuchsstationen **65**, 55 [1906].

[3]) Lange, Flora **74**, 393 [1891]. — A. Nathanson, Jahrb. f. wissensch. Botanik **32**, 671 [1898].

[4]) Schellenberg, Jahrb. f. wissensch. Botanik **29**, 237 [1896]. — Warburg, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **11**, 425 [1893].

[5]) H. Wislicenus, L. Jost u. M. Kleinstück, Tharander forstl. Jahrbuch **60**, 313 [1909].

[6]) Sonntag, Landw. Jahrbücher **21**, 839 [1891]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **19**, 138 [1901]; Jahrb. f. wissensch. Botanik **39**, 71 [1903].

[7]) R. Benedikt u. M. Bamberger, Monatshefte f. Chemie **11**, 260 [1890].

[8]) Schulze, Chem. Centralbl. **1857**, 321.

[9]) M. C. Potter, Annals of Botany **18**, 121 [1904].

[10]) F. Pasquale, Nuovo Giornale botanico Italiano **23**, 184 [1891].

[11]) R. Hartig, Zersetzungserscheinungen des Holzes. 1878; Lehrbuch der Pflanzenkrankheiten. 2. Aufl. 1889. S. 161. — F. Czapek, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **17**, 166 [1899].

[12]) M. Ward, Annals of Botany **12**, 565 [1898].

[13]) Ph. Kohnstamm, Beihefte z. botan. Centralbl. **10**, 116 [1901].

[14]) R. H. Biffen, Annals of Botany **15**, 127 [1901].

Ochsen, welche mit 11,6% Lignin enthaltender Weizenkleie gefüttert wurden, konnten 36,7% des Lignins verdauen[1]). Je niedriger der Gehalt der Nahrung an Lignin ist, desto leichter wird sie verdaut[2]).

Im Kote sammelt sich von der Rohfaser hauptsächlich Lignin an. Im Menschenkot mit 21,08% Rohfaser betrug die Menge des Lignins 40,89%[3]). Vielleicht ist das Auftreten der Hippursäure im Organismus der Pflanzenfresser nach Genuß bestimmter Vegetabilien auf die aromatische Reste des Lignins zurückzuführen[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Eigenschaften des Lignins geben manche Aufschlüsse die Versuche, welche mit Holzsubstanz ausgeführt wurden.

Destillationsversuche wurden wiederholt eingehend untersucht wegen der technischen und industriellen Bedeutung des Vorganges[5]). Sie können hier nicht behandelt werden. Wichtig ist nur, daß dabei unter anderen Methylalkohol auftritt, welcher offenbar aus den Methoxylgruppen des Lignins herrührt[6]). Auch Versuche mit überhitztem Wasserdampf sind angestellt worden, wobei die Verhältnisse anders verlaufen[7]).

Trocknes, harzfreies Fichtenholz gibt bei wiederholtem Kochen mit Wasser und abwechselnder Extraktion mit Alkohol zuletzt unter Zusatz von 1/3% Essigsäure 12% dem Wasser ab. Der wässerige Extrakt gibt mit Alkohol einen flockigen Niederschlag, ungefähr $C_6H_{10}O_5$, etwa 10%, und mit Salzsäure gewinnt man einen in Alkohol und Eisessig löslichen harzartigen Niederschlag (2%). Letzterer hat etwa die Zusammensetzung des vermutlichen Lignins. Die Lösung enthält noch verschiedene Zucker, die auch sonst erhalten werden. Der alkoholische Rückstand von 2% gibt nach der Extraktion mit Petroläther und Äther schließlich dem Chloroform Coniferylalkohol ab; der Rückstand ist vielleicht Oxyconiferylalkohol[8]).

Alle Behandlungen, welche bei der Darstellung und Bestimmung von Cellulose beschrieben worden sind, können zu einer weniger oder mehr reinen Cellulose aus Holz führen. Durch gelinde Hydrolyse ligninhaltiger Stoffe (bei relativ niedriger Temperatur ohne Gegenwart oxydierender Stoffe) entstehen Essigsäure und Ameisensäure. — So liefert 100 gr Tannenholz nach der Behandlung mit 10%iger Schwefelsäure im Autoklaven bei 110° 4 Teile Essigsäure auf 1 Teil Ameisensäure. — Der Versuch beweist, daß im Lingnin neben Methoxylgruppen immer auch Acetyl und Formylgruppen vorhanden sind[9]). —

Bei der Destillation mit Salzsäure liefert Holz verschiedene Mengen Furfurol[10]), woraus auf die Gegenwart von Pentosanen (s. dort) oder von Furfuroiden zu schließen ist. Nach Krause sollen die Ligninsubstanzen bei der Destillation mit 12 proz. Salzsäure kein Furfurol bilden[11]).

Alkalien lösen Xylan aus dem Holze (s. dort).

Mit Wasser unter Druck erhitzt, bildet sich später zu erwähnenden Produkten auch d-Glucose[12]). Holz adsorbiert Salicylsäure, letztere läßt sich aber nachher nicht mehr nachweisen, wahrscheinlich weil sie einer Zersetzung unterliegt[13]).

Viele Versuche wurden angestellt über die Einwirkung von Säuren, besonders unter Druck, um die Überführung des Holzes zwecks Alkoholdarstellung in d-Glucose zu studieren[14]).

[1]) H. C. Sherman, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 291 [1897].

[2]) J. König, A. Fürstenberg u. R. Murdfield, Landw. Versuchsstationen **65**, 55 [1906]; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **12**, 385 [1906].

[3]) J. König, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 769 [1903].

[4]) Gross u. Bevan, Cellulose usw. 151 [1903]. — A. Stutzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 575 [1875].

[5]) S. unter anderen: Thenius, Das Holz und seine Destillationsprodukte. 1896. — M. Klar, Holzverkohlung. Berlin 1903.

[6]) P. Klason, G. v. Heidenstam u. E. Norlin, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 1205 [1909].

[7]) Violette; s. bei Bersch, Verwertung des Holzes auf chemischem Wege. 1893. — Büttner u. Wislicenus, Journ. f. prakt. Chemie [2] **79**, 177—235 [1909].

[8]) P. Klason u. O. Fagerlind, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **3**, Nr. 6, 1 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1303.

[9]) Wm. E. Cross, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1526—28 [1910].

[10]) De Chalmot, Amer. Chem. Journ. **16**, 224 [1894].

[11]) H. Krause, Die chemische Industrie **29**, 217 [1906].

[12]) H. Tauß, Dinglers polytechn. Journ. **273**, 286 [1889]; **276**, 411 [1890].

[13]) H. Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie **21**, 443; **22**, 112 [1880].

[14]) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **12**, 172 [1819]. — Arnould, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **39**, 807 [1854]. — Payen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **18**, 261 [1844]; **48**, 210 [1859]. — G. F. Melsens, Dinglers polytechn. Journ. **273**, 426 [1889]. — Lindsey u. Tollens,

Die ausführlichsten Untersuchungen über den Einfluß von Druck, Temperatur, Zeit, Konzentration der Säure usw. sind von Simonsen [1]) gemacht worden. Dabei entsteht in maximo 23,4% Zucker, auf d-Glucose berechnet.

Nach 18—20stündigem Erhitzen von Holz mit schwefliger Säure oder Calciumbisulfit bei 5 Atmosphären (Verfahren von Ritter-Kellner) enthielt die Lösung Mannose, Galaktose, Xylose, Spuren eines dem Vanillin naheliegenden Körpers und die eigentlichen Ligninstoffe [2]).

Hadromal von Czapek [3]): Möglichst fein gefeiltes, gesiebtes, gut ausgewaschenes Holzpulver wird mit der 6—8fachen Menge Wasser zu einem Brei angerührt und auf dem Wasserbade erhitzt, unter stetem Umrühren festes Zinnchlorür (1 T.) langsam eingetragen und 3—4 Stunden erwärmt. Die Masse wird jetzt mit Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten Extrakte unter vermindertem Druck stark eingeengt und das Filtrat mit gleichen Mengen Ligroin versetzt, wobei noch Verunreinigungen ausfallen. Der Rückstand des eingedunsteten Filtrates scheidet aus heißem Ligroin undeutlich krystallinische Krusten aus, welche durch Umlösen weiter zu reinigen nicht möglich ist, aber durch die Bisulfitverbindung etwas reiner werden. 1 kg Holz liefert 2 g Rohprodukt, welches bei der Reinigung sehr stark abnimmt. Gelbbraunes, krystallinisches Pulver, sintert zwischen 50° und 60° und schmilzt unscharf bei 75—80°. Riecht beim schwachen Erwärmen nach Vanillin, andererseits nach Tinte. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in verdünntem Alkohol, leicht in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, heißem Ligroin, Benzol, Xylol. Alkalien und Ammoniak lösen mit gelber Farbe, aus der Lösung fällen Säuren weiße Flocken. Konz. Schwefelsäure gibt eine rotviolette Färbung, durch konz. Salzsäure wird es beim Kochen zerstört. Reduziert ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehlingsche Lösung. Wird durch basisches Bleiacetat gefällt, färbt sich mit Eisenchlorid rötlich-braunviolett und mit Millons Reagens lebhaft rot. Zeigt die Schiffsche Aldehydprobe, färbt sich in alkalischer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure rot und gibt eine in Wasser leicht lösliche Bisulfitverbindung. Anilinsulfat, Paratoluidin, Metaphenylendiamin, Thallin erzeugen Gelbfärbung. Gibt stark die Phloroglucinprobe und die übrigen Ligninreaktionen. Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat entsteht ein krystallinisches Produkt. Gibt ein Benzoylderivat. Mit Natriumamalgam entsteht eine mit Wasserdämpfen wenig flüchtige Substanz, welche eine blaugrüne Eisenreaktion gibt und Eugenolgeruch zeigt.

Grafe [4]) hat dieselbe Substanz auch durch gelindes 6—8stündiges Kochen mit 10proz. Salzsäure dargestellt und gefunden, daß sie ein Gemisch von Vanillin, Methylfurfurol und Brenzcatechin darstellt. Vielleicht hatten Brown und Tollens [5]) bei der Untersuchung des Holundermarkes denselben Körper unter den Händen.

Versuche von Grafe [6]). Feingemahlenes Holzpulver wird wiederholt mit heißem Alkohol ausgekocht und nach dem Trocknen mit Wasser in luftleeren Bomben langsam auf 180° erhitzt und eine Stunde auf derselben Temperatur gehalten. Bei einigen Versuchen wurde noch während der Erhitzungsdauer auf je 500 g Holzbrei ein Strom von 110 Volt und ca. $^1/_{10}$ Ampere durchgeleitet und als Katalysator Platinmohr verwendet. Die Masse wird jetzt mit Benzol unter ständiger Durchleitung von Kohlensäure extrahiert, die grasgrünen Auszüge unter vermindertem Druck eingeengt, mit siedendem Ligroin versetzt und das Filtrat verdunstet. Es hinterbleibt eine gefärbte Substanz, welche sehr stark die Phloroglucinprobe und sämtliche Aldehydreaktionen zeigt, ammoniakalische Silberlösung rasch, Fehlingsche

---

Annalen d. Chemie u. Pharmazie **267**, 372 [1892]. — J. Mathäus, Dinglers polytechn. Journ. **287**, 91 [1893]; Jahrb. d. Export-Akad. d. k. k. österr. Handelsmuseums **1902/03**. — Classen, D. R. P. 111 868, 15. Mai 1899; 118 540, 24. Nov. 1899; 118 542; 118 543; 118 544; 121 869; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 589 [1900]; 348, 351—353, 754 [1901]. — F. Zimmer, Mitteil. d. landw. Inst. d. kgl. Univ. Breslau **2**, 245, 247 [1902]. — H. Rüdiger, Die chemische Industrie **28**, 547 [1905]. — W. R. Gentzen u. L. Roth, D. R. P. 147 844, 26. Mai 1901. — Wislicenus, Neuere Fortschritte in der chem. Verwertung der Walderzeugnisse u. des Torfes. 1904. — Eine monographische Behandlung der bis jetzt erhaltenen Resultate befindet sich bei G. Zemplén, Fából készített czukor és Alkohol (Zucker und Alkohol aus Holz). Budapest 1910.

[1]) Simonsen, Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 219, 962, 1007 [1898].

[2]) Lindsey u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **267**, 341 [1892].

[3]) F. Czapek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 156 [1899]; Sitzungsber. d. deutsch. naturw.-med. Vereins f. Böhmen „Lotos“ **1898**, Nr. 7.

[4]) V. Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 1000 [1904].

[5]) Brown u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1464 [1902].

[6]) V. Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 1004 [1904].

Lösung nur beim Kochen reduziert. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. In Alkalien löst sich mit gelber Farbe. Bei der Behandlung der Substanz mit Natriumbisulfit hinterbleibt in der ätherischen Lösung vielleicht Brenzcatechin, während aus der Bisulfitverbindung Vanillin und Methylfurfurol gewonnen werden konnte. Sie gibt im Mittel 48% Methyl.

Ligninreaktionen:[1]) Mit wenigen Ausnahmen weisen die Ligninreaktionen auf ein Gemisch von Vanillin, Methylfurfurol, Brenzcatechin, Coniferin usw. hin[2]), die aber wahrscheinlich nur charakteristische Spaltungs- oder Nebenprodukte des Lignins sind.

Mit wässerigen oder alkalischen Lösungen vieler Phenole bei Gegenwart von konz. Salzsäure tritt intensive Färbung auf: mit Phenol blaugrüne Farbe, zeigt die Anwesenheit von Methylfurfurol und Coniferin[3]). Resorcin färbt violett, Brenzcatechin grünlichblau, Phloroglucin violettrot[4]), Pyrogallol blaugrün[5]), Orcin rotviolett, Guajacol gelbgrün, Kresol grünlich, α-Naphthol grünlich, Thymol grün, Anisol grünlichgelb, Anethol grünlichgelb, Indol kirschrot[6]). Skatol und Carbazol kirschrot[7]), Pyrrol rot. Zusatz von Kaliumchlorat verstärkt die Intensität der Reaktion öfters[8]).

Viele aromatische Basen geben in neutraler oder angesäuerter Lösung Gelbfärbung: Anilinsalze[9]), Paratoluidin[10]), Xylidin, Metaphenylendiamin[11]), α- und β-Naphthylamin[12]).

Phenylendiamin erzeugt eine wochenlang bleibende ziegelrote Färbung, welche durch Essigsäure verstärkt, durch Alkali zerstört wird[13]). Mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht gelbe Färbung, welche durch Zusatz von 15proz. Salzsäure verstärkt wird. Nach einer Stunde wird die Färbung grün. Hydrazinsulfat gibt gelbe Reaktion auf Zusatz von Salzsäure: orange[14]). Die Ligninreaktionen von Aminen, deren Salzen, Nitroderivaten usw. sind ausführlich zusammengestellt bei Grandmougin[15]). — p-Nitrobenzylidenacetophenon und p-Aminobenzylidenacetophenon färben nach einiger Zeit intensiv braunrot[16]). Toluylendiamin und Thallinsulfat[17]), salzsaures o-Bromphenetidin[18]), Lepidin[19]) und Diphenylamin[20]) färben grün. Thiophen erzeugt Grünfärbung[21]). Mit Amylalkohol und Schwefelsäure entstehen Farbenreaktionen der Amylschwefelsäure[22]). Manchmal nehmen verholzte Membranen Fuchsin auf[23]). Im Coniferenholz färben sich die Schließhäute der Tüpfel und die Mittel-

[1]) G. Lange, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 15 [1889]. — Sachsse, Chemie u. Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate u. Proteinsubstanzen. Leipzig 1877. S. 144. — Ebermayer, Physiologische Chemie der Pflanzen. Berlin 1882. S. 174. — M. Singer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **85**, I, 346 [1882]. — Th. Seliwanoff, Zeitschr. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **21**, I, 85 [1889]. — F. Czapek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 141 [1899]. — V. Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 987 [1904].

[2]) V. Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 987 [1904].

[3]) Runge, Poggendorffs Annalen **31**, 65 [1834]. — Tiemann-Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 608 [1874]. — V. Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 1029 [1904].

[4]) J. Wiesner, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **77**, I, 60 [1878].

[5]) A. Ihl, Chem.-Ztg. **9**, 266 [1885].

[6]) Niggl, Flora **64**, 545 [1881]. — A. Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 295 [1866].

[7]) O. Mattirolo, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **2**, 354 [1885].

[8]) T. u. D. Tommasi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1839 [1881]. — H. Molisch, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **4**, Heft 7 [1886].

[9]) Runge, Poggendorffs Annalen **31**, 65 [1834]. — Schapringer, Dinglers polytechn. Journ. **176**, 166 [1865]. — Wiesner, Karstens botan. Untersuchungen **1**, 120 [1866]. — v. Höhnel, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **76**, I, 527 [1877].

[10]) M. Singer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **85**, I, 358 [1883].

[11]) H. Molisch, Verhandl. d. zool.-botan. Gesellschaft in Wien **1887**, 30.

[12]) E. Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen. 2. Aufl. Berlin 1890. S. 51.

[13]) H. Blau, Pharmaz. Post **38**, 752 [1905].

[14]) E. Nickel, Chem.-Ztg. **17**, 1209, 1243 [1893]. — E. Senft, Monatshefte f. Chemie **25**, 397 [1904]. — E. Covelli, Chem.-Ztg. **25**, 684 [1901].

[15]) E. Grandmougin, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **5**, 321 [1906].

[16]) H. Rupe u. A. Porai-Koschitz, Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. **5**, 317 [1906].

[17]) Hegler, Flora **73**, 33 [1890]; Botan. Centralbl. **38**, 616 [1889].

[18]) A. Piutti, Gazzetta chimica ital. **28**, II, 168 [1898].

[19]) Ihl, Chem.-Ztg. **14**, 1571 [1890].

[20]) Ellram, Chem. Centralbl. **1896**, II, 99.

[21]) Ihl, Chem.-Ztg. **14**, 1707 [1890].

[22]) A. Kaiser, Chem.-Ztg. **26**, 335 [1902].

[23]) Berthold, Protoplasmamechanik. S. 39.

lamellen mit Rutheniumrot, Anilinblau und Hämalaun lebhaft an[1]). Die Violettfärbung beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure beruht auf der Gegenwart von Harz, ist also keine Ligninreaktion[2]). Behandlung mit 1 proz. Kaliumpermanganat, dann Salzsäure, schließlich mit Ammoniak verursacht Rotfärbung (Mäulesche Reaktion)[3]). Mit Hypochloritlauge und dann mit Zinkoxyd, Bleiacetat oder Bleinitrat behandelte ligninhaltige Substanzen geben nach der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Auswaschen auf Zusatz von Schwefelsäure rote Färbung, welche später in Orangerot, endlich in Braun umschlägt[4]) Die Grünfärbung mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoff wird wahrscheinlich durch die Anwesenheit von Methylfurfurol und Coniferin bedingt[5]). Die Violettfärbung, die manchmal bei derselben Behandlung auftritt, wird vielleicht durch die Anwesenheit von Phloroglucin in den Parenchymzellen verursacht[6]). Einige Hölzer, z. B. das Schwimmholz von Äschynomene aspera, geben keine Ligninreaktion[7]).

Derivate: Ligninsäuren. Aus Lignocellulose aus Buchen-, Eichen-[8]), Tannen-[9]) und Fichtenholz[10]), bei der Kalischmelze erhalten[8]) in einer Ausbeute von 12—14%. Hellbraunes, leicht stäubendes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkalien, Ammoniak; unlöslich in Wasser und Äther. Bilden unlösliche, durch Kohlensäure nicht zerlegbare Calcium- und Bariumverbindungen. Eine in Alkohol unlösliche Säure enthält 58,85—58,99% Kohlenstoff und 5,24—5,29% Wasserstoff. Die in Alkohol lösliche Säure 61,40—61,00% Kohlenstoff und 5,24—5,33% Wasserstoff.

Ligninsulfosäuren. Aus der Holzsulfitflüssigkeit wurden durch Fällung mit Alkohol, Bleiacetat, Chlorwasserstoff zahlreiche Niederschläge erhalten, welche verschiedenen Ligninsäuren[11]), wahrscheinlich Gemischen von Ligninsäuren, entsprechen[12]), vermutlich aber keine einheitlichen Verbindungen sind. Mit Alkohol wurde erhalten eine Substanz: $C_{26}H_{30}SO_{12}$ oder $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12}$, mit Bleiacetat durch Zerlegen der Bleiniederschläge $C_{26}H_{30}SO_{12}$ oder $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12}$, außerdem $C_{26}H_{30}SO_{12} + 1\frac{1}{2}\ H_2O$ oder $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12} + 1\frac{1}{2}\ H_2O$, mit Chlorwasserstoff $C_{26}H_{30}SO_{10}$ oder $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{10}$. Mit Brom konnte folgende Substanz isoliert werden: $C_{26}H_{28}Br_2SO_{11}$ oder $C_{24}H_{22}(CH_3)_2Br_4SO_{11}$ [12]).

Mit Chlorkalk und starker Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{29}ClSO_{12}$, wahrscheinlich ein Gemenge von Ligninsäure und Ligninsulfosäure. Hellrötlichbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Die Löslichkeit in Wasser wird, wie anscheinend die aller Ligninderivate, durch Salzsäure vermindert, durch Alkohol erhöht[13]).

Aus den Abfallslaugen von Fichtenholz wurde mit $CaCl_2$ ein Niederschlag erhalten, welcher in das leicht lösliche Bariumsalz $C_{40}H_{44}O_{17}S_2Ba$ übergeführt werden konnte. Gibt die Ligninreaktionen und enthält 11,6% Methoxyl. Beim Erhitzen mit schwefliger Säure nimmt das Kalksalz noch SO_2 auf. Bindet auch 2 Atome Jod. Die Lauge enthält außerdem eine andere Ligninsulfosäure mit weniger Methoxyl, welche mit Chlorcalciumlösung nicht gefällt wird[13]). Siehe noch Derivate der Jute und Lignocellulose.

Korksubstanz (Suberin).

Die Kenntnisse über verkorkte Zellwände sind noch sehr mangelhaft. Charakteristisch ist für Korksubstanzen ein reichliches Auftreten von Fettsäuren. Ob Kohlenhydrate regelmäßig auftreten und welche dieselben sind, ist noch unbekannt. — Payen[14]) erhielt aus Kork von Kartoffelknollen nach der Behandlung mit Salzsäure, Essigsäure, Kalilauge und Wasser

---

[1]) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 570 [1905].
[2]) Th. Morawski, Chem. Centralbl. **1888**, II, 1630.
[3]) C. Mäule, Verhalten verholzter Membranen gegen Kaliumpermanganat, Habilitationsschrift, Stuttgart 1901. — L. Géneau de Lamarlière, Revue génér. botan. **15**, 149 [1903].
[4]) R. Combes, Bulletin des Sc. Pharmacol. **13**, 293 [1906].
[5]) V. Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 987 [1904].
[6]) Lewakowsky, Justs botan. Jahresber. **1882**, I, 422.
[7]) Hancock u. Dahl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1558 [1895].
[8]) G. Lange, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 15 [1889].
[9]) G. Lange, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 217 [1890].
[10]) E. Streeb, Mitteil. d. techn. Versuchsanstalt Berlin **11**, 23 [1893].
[11]) W. Kerp u. P. Wöhler, Arbeiten d. Kaiserl. Gesundheitsamtes **32**, 120 [1909].
[12]) B. Lindsey u. B. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **267**, 341 [1892]. — Seidel, Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, 951, 1307 [1900].
[13]) H. Krause, Die chemische Industrie **29**, 217 [1906].
[14]) Payen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **66**, 509 [1868].

einen in Kupferoxydammoniak löslichen Rückstand, welcher wahrscheinlich Cellulose war, und dieser Befund wurde von verschiedenen Forschern bestätigt[1]), welche Cellulose mit Hilfe von Chromsäure oder mit Schulzes Macerationsgemisch usw. gewannen. Chevreul[2]) behandelte Kork mit überhitztem Wasserdampf, dann mit Alkohol, wobei er das Cerin gewann, und nannte den unlöslichen Rückstand Suberin. — Frémy und Urbain[3]) nahmen im Kork 43% Cutose, 29% Vasculose, 12% Cellulose und Paracellulose und 15% in Säuren und Alkalien lösliche Stoffe an. — Vielleicht entspricht die Cutose dem Suberin der anderen Autoren[4]). Döpping[5]) bezeichnete mit letzterem Namen den Rückstand, welcher nach der Behandlung von Kork mit Wasser, Salzsäure, Alkohol und Äther zurückblieb und hielt die mit Salpetersäure gewonnene unlösliche Substanz für Cellulose. — Die Gegenwart von Cellulose in den verkorkten Membranen ist aber nach den Untersuchungen von van Wisselingh[6]) nicht wahrscheinlich, weil die mit Ätzkali oder Chromsäure gewonnene Substanz sich nicht nur mit Chlorzinkjod, sondern auch mit Jodjodkali allein blau färbt; außerdem wird die ganze Masse beim Erhitzen mit Glycerin auf 250—290° zerstört, ohne daß nachweisbare Cellulosemengen zurückbleiben. — Nach Flückiger[7]) enthalten die Suberinlamellen von Quercus suber und Ulmus suberosa, übereinstimmend mit den vorherigen Angaben, keine Cellulose. — Die Gegenwart von Cellulose, der Pentosanen oder Hemicellulosen scheint aber wenigstens in gewissen Schichten der Korkmembranen von Gilson[8]) bestätigt zu sein. Auf die Verseifbarkeit der Korksubstanz mit alkoholischem Kali hat zuerst Höhnel[9]) verwiesen.

Nach Gilson[8]) ist Suberin derjenige Teil des Korkgewebes, welcher in neutralen Flüssigkeiten, in konz. Schwefelsäure und Kupferoxydammoniak unlöslich ist, aber löslich in alkoholischer Kalilauge; es bildet mit Salpetersäure Korksäure[10]) und andere in Äther, Alkohol lösliche Fettsäuren.

Ein Bild über die Verteilung der verschiedenen Substanzen im Korke geben die folgenden Ergebnisse von Kügler[11]):

Chloroformextrakt	13,00%	(hiervon 2,9% Cerin, 10,1% Fettsäuren).
Alkoholextrakt	6,00%	(Gerbstoffe).
Alkoholisches Kaliextrakt	32,65%	(30% Säuren, 2,65% Glycerin).
Wasserextrakt	8,00%	
Cellulose	22,00%	
Wasser	5,00%	
Asche	0,5 %	
Rest	12,85%	(als Lignin angenommen, mit der Voraussetzung, daß das Verhältnis von Cellulose und Lignin wie im Holz, 64 : 36%, auch hier zutrifft).

Von den etwa 44% roher Fettsäuren bestehen im Korke von Quercus suber 8% aus Phellonsäure, 36% aus Suberinsäure und sehr wenig aus Phloionsäure; die letzte Säure fehlt in manchen Korken (z. B. Ulmus suberosa) gänzlich[12]).

Schmidt erhielt aus 10 kg Kork 100 g reine Phellonsäure, ebensoviel phellonsäurehaltige Zwischenprodukte und ca. 2 kg rohe Fettsäuren[13]). Durch weitere Reinigung des rohen

---

[1]) Wiesner, Einleitung in die technische Mikroskopie. 1867. S. 120. — Haberlandt, Österr. botan. Zeitschr. **24**, 229 [1874]. — K. Kügler, Archiv d. Pharmazie **222**, 217 [1884].

[2]) Chevreul, Annales de Chim. et de Phys. [1] **62**, 323 [1807]; **96**, 141 [1815]; Schweiggers Journ. **16**, 323 [1816]. — Brandes, Schweiggers Journ. **32**, 393 [1821].

[3]) Frémy u. Urbain, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **5**, 113 [1882].

[4]) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 574 [1905].

[5]) O. Döpping, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 286 [1843]. — Mitscherlich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 305 [1850].

[6]) Van Wisselingh, Archiv néerland. **12**, Heft 1 [1888]; **26**, 305 [1893]; Justs botan. Jahresbericht **1888**, I, 689; Verhandl. d. Akad. Amsterdam **1892**; Chem. Centralbl. **1892**, II, 516.

[7]) F. A. Flückiger, Archiv d. Pharmazie **228**, 690 [1890].

[8]) E. Gilson, La Cellule **6**, 87 [1890].

[9]) F. von Höhnel, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **76**, I, 527 [1877].

[10]) Brugnatelli, Crells Annalen **1787**, I, 145. — Bouillon la Grange, Annales de Chim. et de Phys. [1] **23**, 42 [1797].

[11]) K. Kügler, Diss. Straßburg 1884; Archiv d. Pharmazie **222**, 217 [1884].

[12]) E. Gilson, La Cellule **6**, 87 [1890].

[13]) M. v. Schmidt, Monatshefte f. Chemie **25**, 302 [1904].

Cerins wurde später das Friedelin aufgefunden[1]). Nach Siewert[2]) soll in dem Alkoholextrakte die „Dekacrylsäure“ vorkommen. Es handelt sich wahrscheinlich um ein undefinierbares Produkt.

Vielleicht stammt das bei der Destillation von verschiedenen Rinden mit Salzsäure entstehende Furfurol[3]) auch ganz oder teilweise aus der Korksubstanz. — Kügler[4]) hat das Vorkommen von Coniferin und Vanillin im Korke wahrscheinlich gemacht; letztere Angabe wurde von Bräutigam[5]) und Thoms[6]) bestätigt. — Korksubstanzen enthalten nach Kügler etwa $^1/_2$% Asche und darin relativ große Mengen Mangan.

In welcher Form das Glycerin im Korke vorkommt, ist noch nicht festgestellt. — Als Fett kann es nicht vorhanden sein[7]). — Nach Küglers[8]) Vermutung wären der Chloroformextrakt und die durch alkoholisches Kali ausziehbaren Anteile des Korkes Glycerinester der Phellonsäure und anderer Fettsäuren. Der Chloroformextrakt enthält neben Cerin tatsächlich Glyceride der Fettsäuren, aber die eigentliche Korksubstanz ist nach Schmidt[9]) frei von Glyceriden. Letzterer nimmt als Form, in welcher die Fettsäuren im Suberin enthalten sind, verseifbare Anhydride an; diese können bereits im frischen Kork vorkommen oder später entstanden sein, da Flaschenkork 7—15 Jahre alt werden muß, bevor er geerntet werden kann. — Nach Gilson ist Suberin eine Mischung von wenig löslichen, zusammengesetzten Estern, vielleicht selbst von Verbindungen, Kondensations- oder Polymerisationsprodukten verschiedener Säuren. — Die Bildung der Korkgewebe und den Bau der Korkzellen haben Kügler und Höhnel eingehend untersucht[10]).

Reaktionen der Korksubstanz: Natürlicher Eichenkork gibt Gelbfärbung mit Chlorzinkjod; gleichmäßige Rotfärbung in allen Membranschichten mit Phloroglucinsalzsäure und in den meisten Zellen lange Nadeln von Cerin. — Behandlung mit Chloroform hat keinen Einfluß auf die Reaktion. Nach längerem Kochen mit konz. Natriumcarbonatlösung scheinen die Membranschichten mehr oder weniger gefaltet und von der Mittellamelle getrennt, die braunen Farbstoffe sind dabei entfernt, und Chlorzinkjod färbt alles gleichmäßig gelb. Nach mehrstündiger Behandlung mit 40 proz. Natronlauge in der Kälte oder nach kurzem Kochen mit derselben Lösung zeigen die Präparate mit Chlorzinkjodlösung rotviolette bis kupferrote Färbung. Wird nach der Behandlung mit Natronlauge noch eine Extraktion mit heißem Alkohol vorgenommen, so bleibt die Chlorzinkjodreaktion aus. Heiße, konz. Alkalien lösen nur die Mittellamelle, Schulzes Macerationsgemisch zuerst die Mittellamelle, dann das Suberin. Wenn nach letzterer Maceration die Schnitte auf kurze Zeit in Kalilauge getaucht und ausgewaschen werden, so färben sich die Reste der Mittellamelle blau und die Suberinlamellen kupferrot[11]). Korksubstanz wird durch Chlorophyll, Alkanna[12]), Cyanin[13]), Sudan III[14]) usw. angefärbt.

Durch Einwirkung von Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Ameisensäure und (allerdings langsamer) auch von Kohlensäure auf ein Gemisch von Formaldehyd und einem Phenol, von Gerbsäure oder Oxybenzoesäure entstehen Kondensationsprodukte, welche ähnliche Reaktionen wie die Korksubstanzen zeigen[15]). Sie sind unlöslich in Kupferoxydammoniak und in konz. Schwefelsäure, aber löslich in Alkalien usw.

---

[1]) C. Istrati u. A. Ostrogovich, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1581 [1899].

[2]) Siewert, Zeitschr. f. d. ges. Naturwissenschaften **30**, 129 [1867].

[3]) Councler, vgl. Tollens, Journ. f. Landwirtschaft **44**, 171 [1896].

[4]) K. Kügler, Diss. Straßburg 1884; Archiv d. Pharmazie **222**, 217 [1884].

[5]) Bräutigam, Pharmaz. Centralhalle **39**, Nr. 38 [1898].

[6]) Thoms, Pharmaz. Centralhalle **39**, 690 [1898].

[7]) A. Flückiger, Archiv d. Pharmazie **228**, 690 [1890].

[8]) K. Kügler, Archiv d. Pharmazie **222**, 217 [1884].

[9]) M. v. Schmidt, Monatshefte f. Chemie **25**, 302 [1904].

[10]) K. Kügler, Diss. Straßburg 1884; Archiv d. Pharmazie **222**, 217 [1884]. — F. v. Höhnel, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **76**, 527 [1877].

[11]) E. Gilson, La Cellule **6**, 87 [1890].

[12]) C. E. Correns, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **97**, I, 658 [1888]. — L. Petit, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 31 [1903].

[13]) A. Zimmermann, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **9**, 58 [1892].

[14]) G. Lagerheim, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **19**, 525 [1902]. — L. Petit, Botan. Literaturbl. **1903**, 280.

[15]) A. Bayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 1096 [1872]. — Kleeberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **263**, 285 [1891]. — Caro, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 939 [1892]. — Möhlau u. Kahl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 251 [1898]. — E. Drabble u. M. Nierenstein, Biochem. Journ. **2**, Nr. 3 [1907]; Collegium **1907**, 179; Chem. Centralbl. **1907**, II, 79.

Aus der Korksubstanz isolierte Verbindungen.

Cerin[1]) (Phellylalkohol).[2])

$C_{27}H_{44}O_2$ [3]) (?), $C_{30}H_{50}O_2$ oder $C_{32}H_{54}O_2$ (?)[4]).

Vorkommen: In verkorkten Pflanzenteilen.

Darstellung: Man extrahiert Kork mit Chloroform, dampft ein, zieht den Rückstand mit heißem Alkohol aus und gewinnt durch fraktionierte Krystallisation des ausgeschiedenen Gemisches von Cerin und Friedelin aus Chloroform als weniger löslichen Bestandteil das Cerin[3]). Oder man extrahiert Kork mit heißem Äther, dampft ein und behandelt den Rückstand mit kaltem Äther, nachher mit 5 proz. heißer Natriumcarbonatlösung und endlich mit 5 proz. heißer Kalilauge. Die dabei unlöslich gebliebene Masse wird nach dem Auswaschen und Trocknen aus Essigäther umkrystallisiert[4]). Letzteres Verfahren gibt wahrscheinlich ein Gemisch von Cerin und Friedelin[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, seidenglänzende Krystalle aus Chloroform. Schmelzp. 234—234,5° (korr.)[3]). Atlasglänzende Nadeln aus Essigäther. Schmelzp. 249°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol und Essigäther, schwer löslich in Äther. 1 g löst sich in 89 ccm heißem und 302 ccm kaltem (23°) Chloroform und in 429 ccm heißem und 1353 ccm kaltem (26°) 99 proz. Alkohol. $[\alpha]_D^{24°} = -84,69°$ (in 0,3306 proz. Chloroformlösung) und —81,20° (in 0,431 proz. Lösung)[3]). — Ist wahrscheinlich ein Phytosterin, läßt sich acetylieren und benzoylieren. In Essigsäureanhydrid gelöst gibt es mit konz. Schwefelsäure eine rosenrote Färbung. In Chloroform gelöst und mit gleichem Volumen Schwefelsäure geschüttelt, wird die Lösung gelb, nach einigen Stunden violett[4]). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Cerinsäure (?).

Cerinsäure.[5])

$C_{14}H_{22}O_4$ (?).

Erhalten bei der Oxydation von Cerin mit Salpetersäure und auch direkt aus Kork. Gelbbraune, wachsartige Masse. Unlöslich in kaltem und in heißem Wasser, löslich in Alkohol; leicht löslich in Alkalien und in Ammoniak, gibt schwerlösliche Metallsalze. Untersucht wurde ein Bleisalz und ein basisches Bleisalz.

Friedelin.[3])

Mol.-Gewicht 618,56.
Zusammensetzung: 83,23% C, 11,41% H.

$C_{43}H_{70}O_2$.

Vorkommen: In verkorkten Pflanzenteilen.

Darstellung: Man zieht Korkpulver mit Chloroform aus, wobei 7,85% in Lösung geht. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wird der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, woraus beim Erkalten ein Gemisch von Cerin und Friedelin auskrystallisiert. Durch öftere fraktionierte Krystallisation aus Chloroform gewinnt man aus dem leichter löslichen Teil das Friedelin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, weiße, glänzende, flache Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 263—263,5° (korr.). 1 g löst sich in 3,5 ccm heißem und 8,6 ccm Chloroform bei 23°, 264 ccm heißem und 1982 ccm kaltem (21°) 99 proz. Alkohol. $[\alpha]_D^{24°} = -48,72°$ in Chloroform (0,821 proz. Lösung). Die Lösung in Essigsäureanhydrid gibt mit rauchender Schwefelsäure eine weinrote Färbung.

---

1) Chevreul, Annales de Chim. et de Phys. [1] **96**, 141 [1815]. — Boussingault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **2**, 77 [1836]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **19**, 310 [1837]. — O. Döpping, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 286 [1843]. — H. Kügler, Diss. Straßburg 1884; Archiv d. Pharmazie **222**, 217 [1884].

2) Siewert, Zeitschr. f. d. ges. Naturwissenschaften **30**, 129 [1867].

3) C. Istrati u. A. Ostrogovich, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1581 [1899].

4) H. Thoms, Pharmaz. Centralhalle **39**, 699 [1898].

5) O. Döpping, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 286 [1843].

Phellonsäure.[1])

Mol.-Gewicht 354,34.
Zusammensetzung: 74,51% C, 11,96% H.

$$C_{22}H_{42}O_3.$$

$$\begin{array}{lll} & CH \cdot C_7H_{15} & \\ CH_2 \cdot & \diagdown C(OH) \cdot CH_3 & \\ & & (?) \\ CH_2 \cdot & CH—COOH & \\ & CH \cdot C_7H_{15} & \end{array}$$

Darstellung: Kork wird zuerst mit Benzol, dann mit Alkohol, sodann mit heißer, 3 proz. Sodalösung ausgekocht und mit heißem Wasser gewaschen. Jetzt folgt zur Entfernung der Holzsubstanz eine Behandlung mit heißer 5 proz. Natriumbisulfitlösung unter Einleiten von schwefliger Säure. Der Rückstand wird mit einer 3 proz. Lösung von alkoholischem Kali 1 Stunde gekocht und mit heißem Alkohol erschöpft, der Alkohol abdestilliert und die zurückbleibende Masse mit Wasser wiederholt ausgekocht. Das rohe Kaliumsalz wird durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt und mit Salzsäure zerlegt. 10 kg Kork gaben etwa 100 g reine Phellonsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, wenig ausgebildete Krystalle, mikroskopische Nadeln. Schmelzp. 96°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger in Äther und Essigäther, schwer in Petroläther. Einbasische gesättigte Säure, unveränderlich bei höherer Temperatur und bei Luftzutritt. Gibt mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, mit Phosphorpentachlorid ein chlor- und zugleich phosphorhaltiges Produkt. Bei der Kalischmelze bei 300° liefert es Phellogensäure. Überschuß von Brom bildet weiße Krystalle, Schmelzp. 80—81°, welche beim Kochen mit Kali alles Brom abgeben. Konz. Salpetersäure oxydiert zu Korksäure; mit wenig Essigsäure verdünnte Salpetersäure gibt hauptsächlich Isophellogensäure und geringe Mengen einer niedriger schmelzenden Säure.

Gibt mit Jodwasserstoff Jodphellansäure. Jodwasserstoff und Phosphor geben eine unverseifbare, unlösliche phosphorhaltige Masse, welche gegen 200° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt. Geht nach 10stündigem Erhitzen auf 180° in das Anhydrid über. Soll nach Gilson mit Chlorzinkjodlösung eine rotviolette Färbung geben, welche vielleicht die früheren Forscher mit der Cellulosereaktion verwechselt hatten. Nach Schmidt gibt Jod allein bei Gegenwart von Alkohol und Schwefelsäure eine violette Lösung, so daß die Färbung nicht auf Phellonsäure charakteristisch ist.

Derivate: Phellonsaures Kalium[2]) $C_{22}H_{42}O_3K$ (Mol.-Gew. 393,44). Man löst Phellonsäure in heißem alkoholischen Kali und läßt erkalten. Dabei krystallisiert es langsam und tritt teilweise Gelatinierung ein. Schwer löslich in kaltem und in heißem Wasser. Quillt in kaltem Wasser auf. Aus den gelatinierten Lösungen wird durch Alkalien oder Salze ausgefällt. Leicht löslich in heißem Alkohol. Auf Zusatz von Chlorzinkjod färbt sie sich rosaviolett, später rotbraun. Wasser zerstört die Färbung.

Phellonsaures Barium $(C_{22}H_{42}O_3)_2Ba$ (Mol.-Gew. 846,05). Beim Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung der Säure mit Bariumacetat. Unlöslich in Wasser und in Alkohol.

Silbersalz $C_{22}H_{42}O_3Ag$ (Mol.-Gew. 452,22). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit Silbernitrat oder Silberacetat. Weiße Substanz, lichtempfindlich.

Phellonsäureäthylester[3]) $C_{22}H_{41}O_3 \cdot C_2H_5$.

Monoacetylphellonsäure $C_{24}H_{44}O_4$ (Mol.-Gew. 396,35). Beim Kochen von Phellonsäure mit Essigsäureanhydrid. Schmelzp. 80°.

Phellogensäure $C_{21}H_{40}O_4$ (Mol.-Gew. 356,32). Zweibasische Säure. Bildet sich bei der Kalischmelze aus Phellogensäure nach folgender Gleichung:

$$C_{22}H_{41}O_3K + 3\,KOH + 2\,O_2 = C_{21}H_{38}O_4K_2 + K_2CO_3.$$

Entsteht auch direkt durch Schmelzen von Korkmehl mit Kali und Zerstören der Verunreinigungen mit Kaliumpermanganat. Feine Nadeln aus Alkohol, Eisessig oder essigsäurehaltigem Essigäther. Schmelzp. 121°. Das Natriumsalz ist in heißem Alkohol löslich. Konnte mit Brom nicht mit Erfolg abgebaut werden.

---

[1]) M. v. Schmidt, Monatshefte f. Chemie **25**, 277 [1904].
[2]) E. Gilson, La Cellule **6**, 87 [1890].
[3]) K. Kügler, Archiv d. Pharmazie **222**, 217 [1884].

Isophellogensäure $C_{21}H_{40}O_4$ (Mol.-Gewicht 356,32). Zweibasische Säure. Bei der Einwirkung von eisessighaltiger Salpetersäure auf Phellonsäure. Deutlich krystallinisch. Schmelzp. 100°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform; schwer in Äther und Petroläther. Bei längerem Erhitzen auf 180° bräunt sie sich und verliert mehr an Gewicht, als durch Anhydridbildung erklärt werden kann.

Jodphellonsäure $C_{22}H_{41}JO_2$ (Mol.-Gew. 464,25). Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) auf Phellonsäure. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Durch heiße Alkalien oder Sodalösung wird alles Jod unter Bildung der Alkalisalze der Phellonsäure abgespalten.

Isophellonsäureäthylester. Aus Jodphellonsäure durch Reduktion mit Zink und alkoholischer Salzsäure. Weiße Krystalle. Schmelzp. 52—53°.

Isophellonsäure $C_{22}H_{42}O_3$ (Mol.-Gew. 353,34). Gesättigte Säure. Aus Isophellonsäureäthylester durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge. Undeutliche Krystalle aus heißem Benzol. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther.

Phellonsäureanhydrid[1]) $C_{44}H_{84}O_5$ (Mol.-Gew. 696,67). Bei 10stündigem Erhitzen von Phellonsäure auf 180° oder bei 12stündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 100—105°. Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und in Äther, löslich in heißem Chloroform. Löst sich nach längerem Kochen in alkoholischer Kalilauge unter Bildung von phellonsaurem Kalium. Schmelzp. 102°.

Suberinsäure.[2])

(Zu unterscheiden von Korksäure, welche oft mit demselben Namen bezeichnet wird.)

$C_{17}H_{30}O_3$ (?).

Bildet die Hauptmasse der aus Kork durch Verseifen mit Alkalien darstellbaren Fettsäuren, etwa 40% des Korkes von Quercus suber.

Darstellung: Man kocht Korkpulver 3/4 Stunden mit der 12fachen Menge 3 proz. alkoholischer Kalilauge, filtriert heiß, zieht noch einmal mit heißem Alkohol aus, engt die vereinigten Mutterlaugen auf 1/4 des ursprünglichen Volumens ein und läßt 24 Stunden stehen. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure die Fettsäuren in Freiheit gesetzt. Diese werden in Alkohol gelöst und mit Kaliumcarbonat in der Wärme neutralisiert. Nach dem Erkalten wird das Filtrat mit einer alkoholischen Lösung von Magnesiumchlorid gefällt und stehen gelassen. Die klare Lösung wird jetzt eingeengt und nach 2 Tagen von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert. Die zur Trockne verdampfte Lösung wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt.

Flüssig oder fadenziehend halbflüssig. Beim Erhitzen unter Luftabschluß auf 160—170° oder längere Zeit auf 100—125° geht sie in eine feste, durchsichtige, elastische Masse, wahrscheinlich polymere Säure, über. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Löslich in wässerigen und alkoholischen Alkalilösungen und in Alkalicarbonaten. Die alkoholische Lösung wird weder mit Magnesiumacetat noch mit Bariumacetat gefällt.

Derivate: Suberinsaures Kalium $C_{17}H_{29}O_3K$ (Mol.-Gew. 320,33). Beim Kochen einer alkoholischen Lösung mit Kaliumcarbonat. Amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, reagiert alkalisch.

Suberinsaures Barium $(C_{17}H_{29}O_3)_2Ba$ (Mol.-Gew. 699,83). Beim Fällen einer wässerigen Lösung von suberinsaurem Kalium mit Bariumchlorid.

Suberinsaures Calcium, Magnesium, Blei und Silbersalz sind unlöslich in Wasser.

Phloionsäure.[3]) [4])

Mol.-Gewicht 217,17.

Zusammensetzung: 60,78% C, 9,75% H.

$C_{11}H_{21}O_4$.

[1]) F. A. Flückiger, Archiv d. Pharmazie **228**, 690 [1890].

[2]) Gilson, La Cellule **6**, 63 [1890]. Flückiger, Archiv d. Pharmazie **228**, 690 [1890].

[3]) Gilson, La Cellule **6**, 63 [1890].

[4]) Flückiger, Archiv d. Pharmazie **228**, 690 [1890].

Vorkommen: In sehr geringen Mengen unter den Fettsäuren der Verseifungsprodukte von Kork. Gewisse Korksorten, z. B. Kork von Ulmus suberosa, enthält sie überhaupt nicht[1]).

Darstellung: Man verarbeitet Kork wie bei der Darstellung der Suberinsäure, wobei sie gemeinsam nach der Fällung mit Magnesiumchlorid in den alkoholischen Mutterlaugen bleiben. Die eingeengte Lösung scheidet beim Stehen das Kaliumsalz der Phloionsäure ab, welches in heißem Wasser mit Salzsäure zerlegt wird, wobei man sie krystallisiert erhält und durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, farblose Nadeln. Schmelzp. 120 bis 121°. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und Chloroform.

Derivate: Phloionsaures Kalium. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. Weißes amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Phloionsaures Barium $(C_{11}H_{20}O_4)_2Ba$ (Mol.-Gew. 569,69). Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bariumacetat. Weißes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Phloionsaures Silber. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Silber. Weiße Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Phloionsaures Magnesium. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer alkoholischen Lösung von Magnesiumchlorid bleibt die Lösung klar und scheidet nur nach mehrstündigem Stehen das krystallinische Magnesiumsalz aus.

Dekacrylsäure.[2])

$C_{10}H_{18}O_2$ (?).

Erhalten aus den alkoholischen Auszügen des Korkes. Amorphe, gelbbraune Substanz, welche wahrscheinlich der Acrylsäurereihe zugehört. Löslich in 1200 T. kalten, 52 T. heißen Alkohols. Schmelzp. 86°.

Bestandteile der cutinisierten Zellmembranen.

Das Vorkommen von cutinisierten Zellmembranen (Cuticula) ist sehr allgemein als Schutzhaut der grünen Teile bei Landpflanzen. Sie überziehen die Oberfläche der Laubblätter und bilden die Exine der Pollenkörner. In letzterem Falle wurde früher eine besondere Substanz „Pollenin" angenommen[3]). Coryluspollen sollen 3,02%, Pinuspollen 21,97% Cuticularsubstanz enthalten[4]). Es finden sich außerdem Angaben über cutinisierte Zellmembranen in den Milchzellen der Convulvulaceen[5]), in den Sekretgängen von Umbelliferen, in den Krystallzellen von Comesperma[6]) usw., doch sind die Beweise des Vorkommens nicht genügend. Dasselbe gilt auch für die cutinisierten Auskleidungen der Intercellularräume[7]). Die Innenschichten der Umbelliferenölgänge können nicht als cutinisierte Zellwände betrachtet werden, weil sie nur teilweise in Alkalien löslich sind[8]).

Bildung: Über die Bildung der cutinisierten Zellmembranen ist nichts Näheres bekannt. Vielleicht werden die äußeren Schichten der Epidermis langsam umgebildet oder werden von dem Plasma fortwährend Stoffe ausgeschieden, welche die Membran durchwandern und An-

---

[1]) Gilson, La Cellule **6**, 63 [1890].

[2]) Siewert, Zeitschr. f. d. ges. Naturwissenschaften **30**, 129 [1867].

[3]) Th. Biourge, La Cellule **8**, 45 [1892]. — Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **42**, 91 [1829]. — John, Schweiggers Journ. **12**, 244 [1814]. — J. Fritzsche, Poggendorfs Annalen **32**, 481 [1834].

[4]) Planta, Landw. Versuchsstationen **32**, 215 [1885]; **31**, 97 [1884].

[5]) Zacharias, Botan. Ztg. **37**, 637 [1879]. — Höhnel, Botan. Ztg. **40**, 181 [1882].

[6]) Chodat u. Hochreutiner, Botan. Centralbl. **55**, 108 [1893].

[7]) Russow, Dorpater Naturforscher-Gesellschaft **1884**, 23. Aug.; Botan. Ztg. **43**, 491 [1885]. — Schenck, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **3**, 217 [1885]. — Berthold, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **2**, 20 [1884]. — v. Wisselingh, Archiv Néerland. **21** [1886]; Botan. Ztg. **45**, 222 [1887]. — Schips, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **11**, 311 [1893]. — O. Mattirolo u. Buscalioni, Malpighia **7**, 305 [1893]. — Frank, Beiträge zur Pflanzenphysiologie. 1868. S. 154.

[8]) v. Wisselingh, Archiv Néerland. **29**, 199 [1895]; Botan. Centralbl. **44**, 386 [1895].

lagerungen bilden. Die Entwicklung der Cutinschicht wird durch Luftfeuchtigkeit, Beleuchtung, Salzgehalt des Bodens usw. stark beeinflußt[1]). Die Cuticula von Agave und Aloeblättern werden nach künstlichem Entfernen regeneriert[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Cuticula ist gegen verschiedene Agenzien sehr resistent. Konz. Mineralsäuren[3]), sogar Schwefelsäure, sind ohne Einfluß[4]). Salpetersäure erzeugt Korksäure, Bernsteinsäure usw.[5]). Von Mohl ist die Beobachtung gemacht worden, daß Cuticula in Alkalien löslich ist und der Rückstand Cellulosereaktionen zeigt[6]). Nach Höhnel ist Cuticula widerstandsfähiger gegen Alkalien als Kork[7]) und bildet ohne Beimengung von Cellulose die äußerste Schicht der Epidermis. Tiefer sollen dann cellulosereichere Schichten folgen. Die Fettsäuren, welche bei der Behandlung mit Alkalien entstehen, sind noch nicht genau untersucht.

Reaktionen: Einige Farbenreaktionen der Cuticula sind mit denjenigen des Korkes gemeinsam, z. B. die Färbung mit Chlorophyll, Alkanna und Safranin[8]). Sie gibt auch einige Aldehydreaktionen[9]), z. B. Rotfärbung mit fuchsinschwefliger Säure und Reduktion von ammoniakalischem Silbernitrat; doch ist die Ursache dieses Verhaltens noch nicht aufgeklärt.

Aus der Cuticularmembran wurden bis jetzt folgende Substanzen isoliert:

Cutin.

Zusammensetzung: 68—70% C, 9,6—12,5% H[10]).

Cutin wird genannt ein Gemisch von wenig aufgeklärten undefinierbaren Substanzen, welche in den cuticularisierten Zellmembranen vorkommen. Die Darstellung beruht auf derselben Methode wie die Bestimmung.

Bestimmung: Man erhitzt die Pflanzenstoffe nach der Extraktion mit Äther mit schwefelsäurehaltigem Glycerin, dann wird das Rohprodukt zur Entfernung des Lignins mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak behandelt. Der Rückstand wird dann mit Kupferoxydammoniak digeriert, wobei die Cellulose in Lösung geht und Cutin zurückbleibt.[11])

Physiologische Eigenschaften: Scheint überhaupt nicht, oder nur das aus ganz jungen Pflanzenteilen stammende in geringem Grade, verdaut zu werden[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[10]) Wachsartige Masse, die durch längeres Kochen mit 20proz. Kalilauge verseift wird. Aus der Lösung läßt sich mit Petroläther ein Alkohol $C_{17}H_{30}O$ vom Schmelzp. 55—56° ausziehen (vielleicht enthält es 17 Kohlenstoffatome oder ist ein Gemisch von 16- und 18atomigem Alkohol). Beim Ansäuern entsteht ein in Petroläther löslicher Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $C_9H_{18}O_2$ entspricht, Schmelzp. 30°, und ist ein Gemisch verschiedener Säuren. Die Verseifungsprodukte enthalten nicht Phellonsäure[13]). Wird beim Erhitzen mit Glycerin auf 300° zersetzt[13]).

Cutose.[14])

Vorkommen: In der cuticularisierten Zellmembran verschiedener Pflanzen und soll dabei ein Hauptbestandteil sein.

Bildung: Beim Zusammenbringen von Stearocutinsäure mit Oleocutinsäure scheidet sich in gelblichen Warzen eine Substanz ab, die der ursprünglichen Cutose ähnlich ist. Dieselbe Kondensation tritt ein durch Einwirkung von Wärme und Licht.

---

1) Fr. Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 580 [1905].
2) Tittmann, Jahrb. f. wissensch. Botanik **30**, 116 [1897].
3) Mulder, Physiologische Chemie. 1844. S. 499.
4) H. v. Mohl, Linnaea. 1842. S. 401; Vermischte Schriften. 1845. S. 266.
5) Mitscherlich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 305 [1850].
6) H. v. Mohl, Botan. Ztg. **5**, 497 [1847].
7) F. v. Höhnel, Österr. botan. Zeitschr. **1878**, 81.
8) F. v. Höhnel, Österr. botan. Zeitschr. **1878**, 81. — A. Zimmermann, Botan. Mikrotechnik. 1892.
9) L. Géneau de Lamarlière, Bulletin de la Soc. botan. [4] **3**, 268 [1903].
10) W. Sutthoff, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **17**, 662 [1909].
11) J. König, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **12**, 385 [1906].
12) J. König, A. Fürstenberg u. R. Murdfield, Landw. Versuchsstationen **65**, 55 [1906].
13) v. Wisselingh, Chem. Centralbl. **1893**, II, 535.
14) E. Frémy u. Urbain, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 19 [1885].

Darstellung: Die rohe Cutinmembran von Pflanzen (Agaveblätter) wird mit Alkohol und Äther von Harz und Fett befreit, dann mit Kupferoxydammoniak und Schwefelsäure behandelt, wobei Cutose ungelöst bleibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlösliche, amorphe Substanz. Wird durch starke Säuren nicht angegriffen, gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Korksäure. Löst sich beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Alkalicarbonaten, wobei Stearocutinsäure und Oleocutinsäure entstehen, etwa im Verhältnis 1 : 5.

Stearocutinsäure.[1])

Mol.-Gewicht 784,38.
Zusammensetzung: 85,67% C, 6,17% H.

$$C_{56}H_{48}O_4.$$

Bildung: Bei der Verseifung der Cutose mit Alkalien.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, kleine Nadeln aus Benzol und Eisessig. Schmelzp. 76°. Beim Abkühlen der Schmelze bleibt ein nichtkrystallinisches Harz zurück. Ziemlich löslich in heißem Benzol und Eisessig. Die Lösung gelatiniert beim Erkalten.

Mit heißen, verdünnten wässerigen Lösungen von Alkalien oder Ammoniak bildet es gelatinöse Salze, welche in Wasser unlöslich sind. Lösliche und gut definierte Salze bilden sich auf Zusatz von heißen alkoholischen Lösungen, woraus die entsprechenden stearocutinsauren Salze krystallisieren.

Oleocutinsäure.[1])

Mol.-Gewicht 252,16.
Zusammensetzung: 66,63% C, 7,99% H.

$$C_{14}H_{20}O_4.$$

Bei der Verseifung der Cutose mit Alkalien. Flüssig.

Furfuroide.

Wahrscheinlich Pentosemonoformale $C_6H_{10}O_5$ folgender Konstitution

$$C_5H_8O_3\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle CH_3$$

und sind als oxydierte Abkömmlinge von Hexosen zu betrachten[2]).

Vorkommen: In den Ackerböden[3]). In großen Mengen in gewissen Cellulosen und Cellulosederivaten[4]). In Holzsubstanzen[5]). Besonders reich an Furfuroiden sind die Cerealien, wo sie mit der Vermehrung des permanenten Gewebes beständig und gleichmäßig anwachsen[6]).

Bildung: Die Untersuchungen auf Gerstenpflanzen zeigen, daß sie vielleicht durch direkte Assimilation entstehen. Eventuell bilden sie sich aus Hexosen durch Oxydation[6]). Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Stärke konnten furfuroidähnliche, charakteristische Substanzen erhalten werden[7]). Auf Einwirkung von Salzsäure konnten aus Pentosen und Ameisensäure die für Furfuroide charakteristische Farbenreaktion mit Phloroglucin erhalten werden[2]).

Darstellung:[2]) 1 T. furfuroidhaltige Cellulose (Gerstenstroh) wird mit 6 T. 1 proz. Schwefelsäure in einem Autoklaven auf 3 Atmosphären Druck erhitzt und 15 Minuten auf dieser Tempera-

---

[1]) E. Frémy u. Urbain, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 19 [1885].
[2]) C. Cross, E. J. Bevan u. Cl. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1457 [1896].
[3]) J. Stoklasa, Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österreich **1**, 251 [1898].
[4]) Cross u. Bevan, Chem. News **65**, 77 [1892]; **71**, 68 [1895]; Journ. of the Amer. Chem. Soc. **17**, 286 [1895].
[5]) J. Stoklasa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 291 [1899]. — K. Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 209 [1906].
[6]) Cross, Bevan u. Beadle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1061 [1894]. — Cross, Bevan u. Cl. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2607 [1895].
[7]) Mann, Krüger u. B. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **1**, 45 [1896].

tur gehalten. Dabei bleibt eine Cellulose mit Furfuroidgehalt zurück, während die Lösung nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat etwa 90—95% der gesamten Furfuroiden enthält.

Bestimmung: Beruht auf der Bildung von Furfurol. Die Trennung von den Pentosanen in Pflanzenteilen kann auf Grund der Beobachtung geschehen, daß Pentosane schon mit 2 proz. Säuren Furfurol abspalten, während die Furfuroide nur durch stärkere Säuren zersetzt werden[1]).

Physiologische Eigenschaften: Sind zum Bau der Zellmembranen unerläßlich[2]). Können etwa zu 30% vergoren werden, wobei Alkohol und Kohlensäure entsteht[3]). Die Furfuroide der Biertreber können teilweise, zuweilen auch vollständig, mit Hefe vergären[4]). Die Furfuroide des Bodens bilden wahrscheinlich eine wichtige Kohlenstoffquelle für Azotobakter[5]). Nach Verfütterung von furfuroidhaltigen Stoffen an Kaninchen wurden im Harn keine Pentosen oder andere furfurolliefernde Substanzen ausgeschieden, woraus hervorgeht, daß diese nahezu vollständig verdaut und assimiliert werden[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[7]) Beim Eindampfen der furfuroidhaltigen Lösungen bleibt eine amorphe gummiartige Substanz zurück. Reduziert Fehlingsche Lösung 120—130 (Glucose = 100). Gibt 30—40% des Gewichts der in Lösung befindlichen festen Substanz an ein citronengelbes Osazon, welches bei 146—153° schmilzt und die Zusammensetzung eines Pentosazons zeigt (vielleicht Xylosazon?). Gibt bei der Destillation mit Salzsäure 39,5—42,5% Furfurol. Bei der Oxydation mit Salpetersäure konnten Säuren mit 6 Kohlenstoffatomen nicht erhalten werden. Gibt mit Wasserstoffsuperoxyd 19,5—20,5% Kohlensäure. Mit Phloroglucin und Salzsäure entsteht eine tiefviolette Färbung. Die Pentosenreaktionen fallen negativ aus.

Sphagnol.[8])

Kommt sehr reichlich in den Zellhäuten von Sphagnum, Fontinalis, Trichocoleaarten und in den Hypnaceen vor und scheint besonders bei Bewohnern nasser Standorte und bei den Wassermoosen verbreitet zu sein. Scheint eine phenolartige Verbindung zu sein, deren nähere Zusammensetzung noch festzustellen ist. Ist darstellbar aus Sphagnumarten durch längeres Kochen mit 1 proz. Natronlauge bei 3 Atmosphären. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt mit Millons Reagens eine intensiv kirschrote Färbung. Ist ziemlich stark toxisch und spielt vielleicht als Schutzstoff eine biologische Rolle. Vielleicht ist es in der Zellwand als Celluloseester vorhanden, welcher durch Alkalibehandlung gespalten wird.

---

1) D. H. Brauns, Pharmac. Weekblad **46**, 326 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1608.

2) J. Stoklasa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 387 [1899]. — Cross, Bevan u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2608 [1895].

3) Cross u. Bevan, Journ. Chem. Soc. **71**, 1001 [1897].

4) Cross u. Bevan, Journ. of the Federated Institutes of Brewing **3**, No. 1, January [1897]; s. auch Anm. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2580 [1898].

5) J. Stoklasa, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **21**, 484 [1908].

6) Cross, Bevan u. Remington, Journ. Soc. Chem. Ind. **10**, 307 [1900]; Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 630 [1900].

7) Cross, Bevan u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1459 [1896].

8) F. Czapek, Flora **86**, 361 [1899]; Apoth.-Ztg. **15**, 262 [1900].

Glykogen.

Von

Carl Neuberg und **Bruno Rewald**-Berlin.

Glykogen.

Mol.-Gewicht $(162)_n$.
Zusammensetzung: 44,44% C, 7,77% H, 47,79% O.

$$(C_6H_{10}O_5)_n.$$

Vorkommen: Die Rolle, welche die Stärke im pflanzlichen Organismus spielt, besitzt das Glykogen als Vorratsstoff für die Tiere. Deshalb finden wir das Glykogen auch fast ausschließlich im Tierreich. Nur bei den niederen Pflanzenarten (Pilzen) ist auch Glykogen (s. unten) gefunden worden; jedoch ist es zweifelhaft, ob dieses mit dem eigentlichen tierischen Glykogen ganz identisch ist.

Das Glykogen wurde im Jahre 1856 gleichzeitig von Claude Bernard[1]) und V. Hensen[2]) entdeckt. Seitdem hat sich herausgestellt, daß das Glykogen einer der verbreitetsten Körper im tierischen Organismus ist, da es fast in keiner Zelle fehlt und manchmal, wie in der Leber und den Muskeln, zu sehr erheblichen Mengen aufgespeichert ist[3]). Das Vorkommen von Glykogen ist unter anderem in folgenden tierischen Geweben angegeben: in den Knochen, im Knorpel[4]), in den Sehnen[5]), in den Bändern[5]), in der Haut[5]), in der Milz, in den Nieren, in den Lungen, im Mark, in den Samendrüsen[6]), im Herzen, im Darm[7]), im Pankreas[8]), in den weißen Blutkörperchen[9]), im embryonalen Gewebe[10]), in Eihäuten und pathologischen Neubildungen[11]), in Exsudaten, im eitrigen Sputum, in den Eiterzellen[12]). Bei den Diabetikern kann Glykogen sowohl im Harn wie in fast allen Körperteilen auftreten[13]).

Die Mengen des in den einzelnen Organen vorhandenen Glykogens sind außerordentlichen Schwankungen unterworfen. Dies wird dadurch bedingt, daß sowohl Hunger (s. bei

---

1) Claude Bernard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **41**, 461 [1855]; **44**, 1325 [1857]; **48**, 77, 673, 884 [1859].

2) Hensen, Virchows Archiv **11**, 395 [1857].

3) Cremer, Ergebnisse d. Physiol. **1**, 823 [1902]. — Pflüger, Das Glykogen. 2. Aufl. Bonn 1906.

4) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **92**, 102 [1902].

5) Händel, Archiv f. d. ges. Physiol. **92**, 104 [1902].

6) Paschutin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, Ref. 505 [1884]. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **92**, 102 [1902].

7) Cramer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21** c, 65 [1888].

8) Levene, Amer. Chem. Soc. **23**, 486 [1901].

9) Lilienfeld, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 473 [1893]. — Czerny, Chem. Centralbl. **1893**, 893. — Katsurada, Biochem. Centralbl. **1**, 52 [1903]. — Wolff, Biochem. Centralbl. **1**, 490 [1903].

10) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **95**, 19 [1903].

11) Jaffé, Virchows Archiv **36**, 20 [1865]. — Sotnitschewsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 217 [1880]. — Futterer, Med. Wochenschr. **1888**, Nr. 28. — Lubarsch, Ergebnisse d. Physiol. (Lubarsch u. Ostertag) 1. Jahrg., **1**, 83 [1895]. — Behr, Diss. Göttingen 1897. — Brault, Arch. Science medicale **3—5** [1896]; Presse medicale **1901**, 249.

12) Langhans, Chem. Centralbl. **1890**, I, 917. — Salomon, Chem. Centralbl. **1893**, I, 54. — Loeper, Biochem. Centralbl. **1**, 52 [1903].

13) Abeles, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, Ref. 358 [1886]. — Fütterer, Chem. Centralbl. **1888**, 1183. — Leube, Chem. Centralbl. **1888**, 1278.

physiologischen Eigenschaften) als auch angestrengte Arbeit das Glykogen schwinden lassen. Im folgenden sind die Werte des Glykogens — wenn nichts anderes erwähnt ist — auf normale Fälle berechnet, wobei jedoch bemerkt werden muß, daß die quantitative Glykogenbestimmung bis auf die jüngste Zeit (s. darüber Pflüger in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, 1910) stets Verbesserungen erfahren hat, so daß die älteren Bestimmungen keinesfalls Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben dürfen.

Das Organ, das am meisten Glykogen enthält, ist die Leber; dieselbe kann bis zu 18% ihres eigenen Gewichtes Glykogen in sich aufspeichern, wobei sie infolge Aufquellung erheblich an Volumen zunimmt[1]). In den Lebern menschlicher Embryonen sind 0,95%[2]), in denen von Rindern 0,47%, in denen von 15 Stunden alten Ferkeln 1,67%[3]) und bei ausgetragenen Kälbern 2,50% Glykogen vorhanden[4]). Nächst der Leber vermag der Muskel verhältnismäßig große Mengen von Glykogen aufzuspeichern. Werte bis zu 1% werden oft beobachtet. In menschlichen Gliedmaßen wurden 0,3—0,9% Glykogen gefunden[5]). Bei der Mästung von Hunden wurden sogar Werte von 3,6% in den Muskeln beobachtet[1]).

In Fällen von schwerer Diabetes ist ein erheblicher Glykogenschwund sowohl der Leber als der Muskeln zu beobachten. Oft sinken die Werte bis auf 0, manchmal sind nur Spuren zu finden, selten sind meßbare Mengen vorhanden[6]). Bei Vögeln ist nach Pankreasexstirpation der Glykogengehalt auch geringer; doch gelingt es, bei diesen oft durch Glucosezufuhr den Gehalt an diesem Kohlenhydrat zu steigern[7]).

Gegenüber der Leber und den Muskeln ist der Glykogengehalt der anderen Organe nur sehr gering. Pferdeknorpel enthalten etwa 0,03% Glykogen[8]), Rinder- und Hundeknorpel 0,22%, Knochen, Sehnen, Nackenbänder von Rindern 0,006—0,071%[9]). Das Muskelgewebe enthält zwischen 0,08 und 0,53% Glykogen[10]).

Frisches Schweinefleisch	enthält zwischen	0—0,74%	Glykogen
„ Rindfleisch	„ „	0,07—0,74%	„
„ Kalbfleisch	„ „	0,24—0,44%	„
„ Pferdefleisch	„ „	0,64—7,67%	„ [11])

In den Lungen menschlicher Embryonen finden sich bis 50% der Trockensubstanz an Glykogen. In der Kuhlymphe sind nur Spuren Glykogen nachweisbar[12]). Die Mengen des Glykogens im Blute sind in folgender Tabelle wiedergegeben. In 100 g normalen Blutes kommen Milligramme Glykogen vor[13]):

Schaf	0,114 mg
Pferd	0,380—0,724 mg
Schwein	0,690 mg
Gans	0,691 mg
Rind	0,767 mg
Kalb	1,332 mg
Hund	1,560 mg

[1]) Schöndorff, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 191 [1903]. — Sachs, Zeitschr. f. klin. Medizin **38**, 87 [1899].

[2]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **95**, 19 [1903].

[3]) Mendel u. Leavenworth, Amer. Journ. of Physiol. **20**, 117 [1907].

[4]) Kistjakowski, Chem.-Ztg. **19**, 189 [1895].

[5]) Moscati, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 337 [1907].

[6]) Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 161 [1893]. — Hédon, Arch. de Physiol. **4**, 245, 617 [1892]. — Sandmeyer, Zeitschr. f. Biol. **29**, 86 [1892]; **31**, 12 [1895]. — De Dominicis, Münch. med. Wochenschr. **1891**, 717. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **106**, 187 [1905]; **108**, 115 [1905]. — Almagia u. Embden, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 298 [1906].

[7]) Kausch, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 274 [1896].

[8]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **92**, 102 [1902].

[9]) Händel, Archiv f. d. ges. Physiol. **92**, 104 [1902].

[10]) Sanson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **44**, 1159 [1857]. — Cramer, Zeitschr. f. Biol. **24**, 67 [1888]. — Külz, Zeitschr. f. Biol. **27**, 237 [1890]. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **96**, 164 [1903].

[11]) Bujard, Chem. Centralbl. **1897**, 671. — Gautier u. Landi, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 1449 [1892]. — Niebel, Chem. Centralbl. **1895**, II, 323. — Pflüger u. Nerking, Archiv f. d. ges. Physiol. **76**, 541 [1899]. — Nerking, Archiv f. d. ges. Physiol. **81**, 12 [1900]. — Tonzig, Chem. Centralbl. **1902**, II, 758.

[12]) Dastre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 1366 [1895].

[13]) Huppert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 144 [1894].

Es liegen zahlreiche Untersuchungen vor, in welchem Teile des Blutes das Glykogen vorkommt. Theoretisch soll es möglich sein, daß auch das Plasma [1]) Glykogen enthält, während nach den Angaben von Huppert [2]) nur die weißen Blutkörperchen Glykogen mit sich führen. Hier wurde es, ebenso wie im Eiter, von Hoppe-Seyler [3]) schon früher gefunden.

Im Hundeherzen ist im normalen Zustande 0,52—0,33% Glykogen vorhanden [4]).

Besonders eingehend ist der Glykogengehalt der Frösche untersucht worden. Auch bei diesen findet sich ein maximaler Gehalt in der Leber. Als höchster Wert von Glykogen, auf den gesamten Froschkörper bezogen, ist 2,7695%, als geringster Wert 0,7564% [5]) gefunden. Froschlaich enthält wechselnde Mengen Glykogen. Auf den Trockengehalt berechnet, wurden Werte von 4,085—1,287% ermittelt [6]).

Auch die niederen Tiere enthalten beträchtliche Mengen Glykogen. So sind in den Austern bis 10% der Trockensubstanz Glykogen [7]). Einige Würmerarten, z. B. Taenia und Ascariden aus dem Schafdarm, enthalten sogar bis zu 47% Glykogen [8]). Auch viele Muschelformen, Schnecken [9]), Würmer, Krebse, Spinnen [10]), Larven, Raupen, Polypen, Mollusken usw. enthalten Glykogen [11]). Ferner wurde Glykogen nachgewiesen in gewissen Infusorien [12]), in den Embryonen der Arachniden [13]), in Echinodermen, Holothurien, Polypen und Schwämmen [14]), in Ameiseneiern, in der Leber von Krebsen und Pulmonaten [15]), bei den Gastropoden [16]), in Gregarinen [17]), in Selachoiden [18]).

Die verschiedenen Muskeln desselben Tieres können verschiedene Mengen an Glykogen enthalten. So enthielt z. B. der Biceps brachii 0,17%, der Quadriceps femoris 0,53% Glykogen [19]). In den verschiedenen Muskeln eines Pferdes wurden Glykogenwerte von 1,29%, 1,47%, 1,70% und 2,44% beobachtet [20]). Selbst ein und derselbe Muskel kann in seinen verschiedenen Teilen ungleiche Mengen Glykogen enthalten [21]). Die Leber zeigt solche Erscheinungen nicht [22]).

---

[1]) Salomon, Verhandl. d. physiol. Gesellschaft **1877**, Nr. 17; Deutsche med. Wochenschr. 8, 35 [1877]. Vorkommen von Glykogen im Blut. 1892. — Kaufmann, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **47**, 316 [1895]. — Bourquelot u. Gley, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **47**, 247 [1895]; Archive de Physiol. **27**, 247 [1895]. — Dastre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 1366 [1895].

[2]) Huppert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 144 [1894].

[3]) Hoppe-Seyler, Med.-chem. Untersuchungen. Heft 4, 497 [1871]; Physiol.-chem. Untersuchungen **2**, 1005 [1881]. — P. Ehrlich, Zeitschr. f. klin. Medizin **6**, 33 [1883]. — Gabutschewsky, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 272 [1891]. — Zollikofer, Diss. Bern 1899.

[4]) Jensen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 521 [1902]. — Weiß, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **1864**, 871. — Boruttau, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 513 [1894].

[5]) Mangold, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 309 [1908]. — P. Ehrlich, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 236, [1908].

[6]) Giacosa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 40 [1882]. — Haensel, Biochem. Zeitschr. **12**, 138 [1908].

[7]) Bizio, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 222; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **62**, 675 [1866]; **65**, 175 [1867]. — Anderlini, Chem. Centralbl. **1888**, 451.

[8]) Weinland, Zeitschr. f. Biol. **41**, 69 [1901]. — Weinland u. Ritter, Zeitschr. f. Biol. **43**, 490 [1902].

[9]) Creighton, Microscopie researches on the formativ property of Glykogen. London 1896; Physiological. London 1899. Part. I and II.

[10]) Bertkau, Archiv f. mikrosk. Anatomie **23**, 224 [1884].

[11]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **96**, 126 [1903].

[12]) Certes, Bulletin de la Soc. zool. de France **14**, 70—73 [1889]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **90**, 77 [1880]. — Barfurth, Archiv f. mikrosk. Anatomie **25**, 300 [1885].

[13]) Balbiani, Annales des Sc. nat. zool., Sér. V, **18**, 29.

[14]) Picard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **26**, 353 [1874].

[15]) Kruckenberg, Vergleichende physiologische Studien usw. **2**, 59 [1880]; Vergleichende physiologische Studien an der Küste der Adria. II. Reihe, II. Abt., 59 [1882]; Untersuchungen a. d. physiol. Inst. Heidelberg **3**, 202 [1880]. — Kruckenberg u. Wagner, Zeitschr. f. Biol. **21**, 37 [1885].

[16]) Barfurth, Archiv f. mikrosk. Anatomie **22**, 473 [1883]; Zool. Anzeiger **1883**, 652.

[17]) Bütschli, Müllers Archiv **1870**, 362; Zeitschr. f. Biol. **21**, 603 [1885].

[18]) Bottazzi, Atti R. Accad. dei Lincei [5] **16**, **II**, 514 [1907].

[19]) Cramer, Zeitschr. f. Biol. **24**, 67 [1888].

[20]) Aldehoff, Zeitschr. f. Biol. **25**, 137 [1889].

[21]) Külz, Festschrift für Ludwig. Marburg 1890.

[22]) Seegen u. Kratzschmar, Archiv f. d. ges. Physiol. **22**, 214 [1880]. — Külz, Zeitschr. f. Biol. **22**, 161 [1886]. — Schöndorff, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 191 [1903]. — Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **107**, 483, 490 [1905].

Pflanzliches Glykogen. Gewisse niedere pflanzliche Organismen besitzen eine Substanz, die sich mit einer Jodjodkaliumlösung braun färbt, ähnlich wie dies auch das gewöhnliche Glykogen tut[1]). Bald wurde erkannt, daß dieser Stoff eine Art Glykogen ist, die jedoch von dem tierischen Glykogen in einigen Punkten ein abweichendes Verhalten zeigt[2]). Man hat das pflanzliche Glykogen bis jetzt in Champignons, Hutpilzen und anderen Pilzarten wie auch besonders in der Hefe gefunden. 32,58% des Trockengewichts der Hefe können Glykogen sein[3]). Das Hefeglykogen ist ein weißes, amorphes Pulver, aber seine Drehung ist etwas größer als die des tierischen Glykogens. Pflanzliches Glykogen hat die Drehung $[\alpha]_D = +198{,}9°$, tierisches eine solche von $[\alpha]_D = +196{,}57°$ [4]).

Darstellung:[5]) Die Darstellung des Glykogens geschieht in praxi ausschließlich aus Lebern. Im kleinen eignen sich am besten dazu solche von Hunden oder Kaninchen, die mit der ausdrücklichen Absicht der Glykogenanreicherung gefüttert sind. Diese Mästung besteht in einer besonders kohlenhydratreichen Kost (Reis, Kartoffeln, Zucker usw.). 1. Die zerkleinerte Leber wird mit dem doppelten Gewicht Wasser 5—6 Stunden gekocht. Zu dem Filtrat setzt man für je 100 ccm 10 g Jodkalium, 5 ccm Kalilauge, 50 ccm abs. Alkohol und filtriert nach einiger Zeit das ausgeschiedene Glykogen ab. Nach dem abermaligen Auflösen und Ausfällen mit derselben Mischung wird zum dritten Male gelöst und jetzt nur mit abs. Alkohol gefällt. So bekommt man das Glykogen frei von Jod. Jetzt wird der Glykogenniederschlag mit wenig Kalilauge erwärmt, das Glykogen aus der Lösung mit Alkohol abgeschieden. Nach mehrmaligem Auflösen und Ausfällen mit Alkohol wird zum Schluß zur weiteren Reinigung noch 3 mal unter Zusatz von Essigsäure umgefällt. Endlich erhält man auf diese Weise das Glykogen nach dem Trocknen als reines weißes Pulver. 2. Neuerlich ist noch ein Verfahren angegeben worden, bei dem der Zusatz von Jodalkali ganz vermieden ist und die Ausfällung und Reinigung allein mit Alkohol vorgenommen wird. Nur zum Schluß werden zur völligen Beseitigung aller verunreinigenden Substanzen wenige Kubikzentimeter konz. HCl hinzugefügt[6]). 3. Nach S. Fränkel[7]). Die zerkleinerten Organe werden mit der doppelten Menge Trichloressigsäure von 2—4% verrieben, mit Wasser in der Kälte extrahiert und der Auszug mit Alkohol gefällt. Das ausgeschiedene Rohglykogen wird durch Umfällung durch Alkohol aus wässeriger Lösung gereinigt. — Zuweilen scheidet sich das Glykogen nicht in der üblichen Weise ab, sondern es bildet eine firnisartige Masse. Löst man jedoch aufs neue in Wasser und fällt nun mit Alkohol, so scheidet sich das Glykogen, namentlich nach Zusatz von etwas NaCl-Lösung, in der üblichen Weise ab. Diese selten auftretende Modifikation soll durch die Anwesenheit eines fremden Bestandteiles bedingt sein[8]).

Bestimmung des Glykogens: 100 g zerkleinertes Organ werden in 100 ccm 60 proz. Kalilauge, die auf 100° erhitzt ist, eingetragen. Nach je 10 und 20 Minuten wird das Gemisch im Kolben heftig umgeschüttelt. Nach 2stündigem Kochen wird die abgekühlte Lösung auf 400 ccm aufgefüllt und nun mit 800 ccm 96 proz. Alkohols versetzt; das Glykogen scheidet sich jetzt nach 24 stündigem Stehen ab. Das abfiltrierte Glykogen wird zuerst mit 66 proz., dann mit abs. Alkohol und mit Äther gewaschen. Um das Glykogen von den noch anhaftenden Schmutzteilchen zu befreien, wird es wieder mit kochendem Wasser gelöst und mit 0,5—2 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt; das klare, nur noch mit ein wenig NaCl-Lösung versetzte Filtrat wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und das Glykogen dann quantitativ bestimmt, entweder im Polarisationsapparat oder nach Überführung durch Titration[9]). Die Bestimmung

---

[1]) Meißner, Chem. Centralbl. **1900**, II, 771, 1026.

[2]) E. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3325 [1894]. — Tichomirow, Archiv d. Pharmazie **246**, 582 [1908]. — Errera, Bulletin de l'Acad. roy. de Bruxelles [3] **4** [1882]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 253 [1885]. — Clautrian, Etudes chim. du Glykogène chez les champignons. Brüssel 1895.

[3]) Laurent, Annales de l'Inst. Pasteur **3**, 113, 362 [1889]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 451 [1903]. — Henneberg, Wochenschr. f. Brauerei **19**, 781 [1903]; Zeitschr. f. Spiritusindustrie **27**, 96 [1904].

[4]) Cremer, Münch. med. Wochenschr. **1894**, Nr. 22. — Huppert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 137 [1893].

[5]) Die ausführlichen Angaben s. man bei: Nerking, Archiv f. d. ges. Physiol. **85**, 320 [1901] und bei Pflüger, Das Glykogen. 2. Aufl. Bonn 1906.

[6]) Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 609 [1908].

[7]) Fränkel, Archiv f. d. ges. Physiol. **52**, 125 [1891].

[8]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 641 [1908].

[9]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **129**, 374 [1909]; Abderhaldens Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden. **2**, 2. Teil, 1075 [1910].

durch Titration geschicht am besten nach der von Pflüger angegebenen gravimetrischen Methode. Die Glykogenlösung wird 3 Stunden mit so viel Salzsäure, daß die Flüssigkeit 22% davon enthält, gekocht, dann läßt man bis zur alkalischen Reaktion KOH zufließen. Jetzt kommt Allihn-Seignettesalzlösung (bestehend aus 173 g Seignettesalz, 125 g KOH auf 500 ccm Wasser), ferner Kupfersulfatlösung (bestehend aus 34,639 g $CuSO_4 + 5 H_2O$ in 500 ccm Wasser) hinzu. Nach 30 Minuten Kochen fügt man 130 ccm Wasser hinzu und saugt nun durch ein Asbestfilterröhrchen ab. Das abfiltrierte Kupferoxydul wird zuerst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und bei 100—120° getrocknet und gewogen[1]). — Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung des Glykogens beruht darauf, daß man sich von einer Stammglykogenlösung von bekanntem Gehalt verschiedene Verdünnungen herstellt und zu jeder 2 ccm Jodlösung setzt. Jetzt nimmt man eine zu bestimmende Glykogenlösung, mißt eine bestimmte Menge ab und fügt wiederum 2 ccm Jodlösung hinzu. Man beobachtet nun, wo eine bekannte Glykogenmenge mit der zu untersuchenden den gleichen Farbenton hat und bestimmt so die Menge[2]).

Physiologische Eigenschaften: a) Tierischen Glykogen. Das Glykogen spielt an seiner Hauptdepotstelle im Organismus die Rolle eines Reservestoffes, der jederzeit herbeigeholt werden kann, wenn der Organismus seiner bedarf; also z. B. in Zeiten des Hungers oder bei angestrengter Arbeit. Schon der Entdecker des Glykogens, Claude Bernard, hatte erkannt, daß bei hungernden Tieren ein starker Glykogenschwund stattfindet, und zwar wird die Leber zuerst davon betroffen, während der Muskel sein Glykogen viel länger zurückhält[3]). Tauben, die 4—8 Tage gehungert hatten, hatten in der Leber so gut wie kein Glykogen mehr, während in den Muskeln noch 0,1—0,5% sich fanden[4]). Nicht immer jedoch liegen die Verhältnisse so einfach; es sind auch Fälle bekannt, wo trotz längerer Hungerperioden Tiere noch verhältnismäßig viel Glykogen enthielten. Pflüger hatte einen kräftigen Hund 28 Tage hungern lassen und fand in der Leber noch 4,3%, in den Muskeln noch 0,144% Glykogen[4]). Auch beim Pferde wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet[3]). Noch energischer als der Muskel hält das Herz sein Glykogen fest. Nach mehr als 14tägiger Hungerkur enthielt der Herzmuskel noch 0,05—0,58% Glykogen, während die übrigen Muskeln nur 0—0,07% davon enthielten[5]). — Wie schon oben erwähnt, kann auch kräftige Tätigkeit der Muskeln einen Glykogenschwund herbeiführen. Werden Hunde 5—7 Stunden angestrengt beschäftigt (Laufen, Tretrad), so findet man in der Leber fast gar kein Glykogen mehr[6]). Doch ist es auf diese Weise schwer, eine vollkommene Freiheit von Glykogen zu erreichen. Viel sicherer kann man dies durch Vergiftung mittels Strychnin bewerkstelligen, das durch die dadurch hervorgerufenen Krämpfe eine enorm heftige Muskelarbeit auslöst, die zum Aufbrauch des Glykogens führt[7]). Die Mengen Glykogen, die nach Strychninvergiftung noch gefunden werden, sind außerordentlich gering, manchmal sind sie 0, im Maximum betragen sie 0,02%[8]). Jedoch können auch noch andere Gifte, wie Arsen und Phosphor, einen starken Glykogenschwund herbeiführen[9]).

Auch die Kälte übt einen Einfluß auf die Glykogenmenge aus. Starke Kälte vermindert den Glykogengehalt der Organe[10]). Wahrscheinlich ist auch hier die verstärkte Arbeit, die die Muskeln im Kältezustand zeigen, der Grund des Glykogenschwundes.

Wird Tieren eine größere Menge Blut entzogen, so wird dadurch das Glykogen der Leber sehr stark angegriffen, denn das Blut enthält nach einem solchen Eingriff einen viel höheren Blutzuckergehalt als früher, der aus dem Glykogen stammt. Glykogenarme

---

[1]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **69**, 399, 423 [1898].
[2]) Jensen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 528 [1902].
[3]) Aldehoff, Zeitschr. f. Biol. **25**, 137 [1889].
[4]) Külz, Festschrift für Ludwig. Marburg 1890. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **91**, 119 [1902]; **119**, 117 [1907].
[5]) Jensen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 515 [1902].
[6]) Külz, Archiv f. d. ges. Physiol. **24**, 41 [1881]; Festschrift für Ludwig. Marburg 1890. — Bendix, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 479 [1901].
[7]) Rosenbaum, Diss. Dorpat 1890. — Demant, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 441 [1886].
[8]) N. Zuntz, Berliner physiol. Gesellschaft. März 1893. — Simon, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 315 [1902].
[9]) Saikowski, Centralbl. f. med. Wissensch. **1865**.
[10]) Hoffmann u. Böhm, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **8**, 375 [1878]. — Külz, Archiv f. d. ges. Physiol. **24**, 48 [1881].

oder glykogenfreie Tiere können daher nach einem größeren Blutverlust auch keinen vermehrten Blutzuckergehalt zeigen[1]).

Die Bildung des Glykogens in den Muskeln geschieht fast ausschließlich aus den Kohlehydraten und deren Anhydriden wie Dextrin und Stärke. Das Inulin scheint nur in beschränktem Maße fähig zu sein, glykogenbildend zu wirken[2]). Vor allem sind es die Hexosen und diejenigen Disaccharide, welche Hexosen liefern, die einen starken Glykogenansatz bedingen[3]). Von den Pentosen sollen nach den Angaben von Cremer und Salkowski die Xylose, die Arabinose wie auch die Rhamnose befähigt sein, Glykogen zu bilden. Frentzel sowohl wie Neuberg und Wohlgemuth bestreiten die Glykogenbildung bei Xylose und d-Arabinose[4]). Außer den eigentlichen Zuckern sollen auch deren Reduktionsprodukte, die Alkohole, wie die Oxydationsprodukte, die Säuren, teilweise imstande sein, glykogenbildend zu wirken. Man hat von folgenden Verbindungen behauptet, daß sie in diesem Sinne wirken sollen: Erythrit[5]), Quercit[5]), Dulcit[5]), Mannit[5]), Inosit[5]), Äthylen- und Propylenglykol, Glucuronsäureanhydrid, Zuckersäure, Schleimsäure: außerdem sollen auch Glycerin, Leim, Arbutin, Saccharin, Isosaccharin, Harnstoff sowie Ammoniumcarbonat[6]), Glykokoll und Asparagin imstande sein, Glykogen zu bilden. Andere Forscher dagegen fanden, daß diese Angaben irrtümlich sind, so verneinen Mering[7]) und Pflüger[8]) die Glykogenbildung aus den angeführten Alkoholen, und auch Inosit und Quercit sollen nach Leuchsinger[9]) nicht befähigt sein, Glykogen zu bilden. Ebenso strittig ist die Frage, ob Leucin ein Glykogenbildner ist. Fr. Müller sowie Cohn[10]) behaupten, daß eine solche Bildung möglich ist, während Simon[11]) sich dessen Beweisführung nicht anschließen kann. Alanin ist dagegen nach den Angaben von Neuberg und Langstein bei glykogenarmen Tieren sicher ein Glykogenbildner[12]).

Die Bildung des Glykogens nach Verfütterung von Kohlenhydraten an glykogenfreie Tiere vermag sich sehr schnell zu vollziehen. So wurden schon 8 Stunden nach der Eingabe per os recht erhebliche Mengen Glykogen in der Leber gefunden.

Nicht alle Zuckerarten jedoch vermögen in gleicher Weise zur Bildung des Glykogens beizutragen. Nebenstehende von Voit[13]) angeführte Tabelle zeigt dies deutlich.

Aus dieser Tabelle geht klar hervor, daß Glucose, Lävulose, Rohrzucker und Maltose außerordentlich gute Glykogenbildner sind, während Galaktose und Milchzucker es nur in bescheidenem Maße sind. Über die letzteren beiden Zuckerarten liegen noch einige andere Versuche vor, so besonders von Rausch und Socin[14]), worin es diesen gelang, auch für Galaktose und Milchzucker eine reichlichere Glykogenablagerung nachzuweisen.

Ob auch andere Stoffe, vor allem Fett und Eiweiß, imstande sind, Glykogen zu bilden, ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Von dem Fett wird allgemein angenommen, daß es nicht besonders zur Glykogenbildung geeignet ist. Nach Beobachtungen von Bouchard und Desgrez[15]) sollen die Muskeln aus Fett Glykogen bilden können. Im übrigen aber ist es strittig, ob Fett zu diesem Zwecke verwendet wird, da es selbst bei reichlicher Zufuhr als Reservestoff dient und als solcher abgelagert wird. In gewissen schweren Fällen von Diabetes soll eine Zuckerbildung aus Fett, also wohl auch eine Glykogen-

---

[1]) Schenck, Archiv f. d. ges. Physiol. **57**, 553 [1894].

[2]) Miura, Zeitschr. f. Biol. **32**, 255 [1895]. — Nakaseko, Amer. Journ. of Physiol. **4**.

[3]) Külz, Archiv f. d. ges. Physiol. **24**, 1 [1881]. — Praußnitz, Zeitschr. f. Biol. **26**, 377 [1890]. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **96**, 177 [1902]. — Voit, Zeitschr. f. Biol. **28**, 245 [1891]. — Cremer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 490 [1894].

[4]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 393 [1901]. — Neuberg u. Wohlgemuth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1745 [1901].

[5]) Külz, Chem. Centralbl. **1891**, 708.

[6]) Röhmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **39**, 21 [1886]. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **96**, 291 [1902].

[7]) Mering, Archiv f. d. ges. Physiol. **14**, 274 [1877].

[8]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **96**, 201 [1902].

[9]) Leuchsinger, Archiv f. d. ges. Physiol. **18**, 472 [1878]. — Vohl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **99**, 125 [1857]; **101**, 50 [1858].

[10]) Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 211 [1899].

[11]) Simon, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 315 [1902].

[12]) Neuberg u. Langstein, Chem. Centralbl. **1903**, **II**, 1453.

[13]) Voit, zit. nach Röhmann, Biochemie. 1908. S. 226.

[14]) Kausch u. Socin, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 398 [1893].

[15]) Bouchard u. Desgrez, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 816 [1900].

Tier	Gefütterter Zucker	Glykogen in der Leber g	Glykogen in der Leber %	Auf 1 kg Körpergewicht Glykogen g
Huhn	50 g Glucose	5,37	15,3	31
Kaninchen	80 g „	9,27	16,8	40
Huhn.	60 g Rohrzucker	4,94	13,3	30
Kaninchen	55 g „	4,35	7,4	17
„	60 g „	8,50	12,0	21
„	30 g „	4,06	6,5	21
Huhn.	54,8 g Lävulose	3,99	10,5	24
Kaninchen	54,8 g „	5,27	8,1	21
Huhn.	60 g Maltose	4,07	10,4	23
Kaninchen	60 g „	4,13	8,1	19
Huhn.	55,0 g Galaktose	0,67	1,3	3
Kaninchen	68,2 g „	0,87	1,5	3
Huhn.	32 g Milchzucker	0,12	0,2	0,5
Kaninchen	32 g „	0,14	0,4	0,7
„	48 g „	0,87	1,7	4,0
„	50 g „	2,18	3,6	7,0

bildung, möglich sein. Die Ansichten über dieses durchaus umstrittene Gebiet sind nach den Angaben von Magnus-Levy[1]) „eine Art von Glaubensbekenntnis“ für jeden Forscher. Vgl. im übrigen die eingehende Schilderung von obengenanntem Forscher.

Ob das Eiweiß Glykogen bilden kann, hängt unmittelbar mit der Frage zusammen, ob sich aus Eiweiß Kohlehydrate im Organismus bilden können. Nachdem sehr lange Zeit über diese wichtige Frage debattiert wurde, ist sie heute im positiven Sinne zu beantworten. Während man früher lange Versuchsreihen mit kohlehydratarmer Nahrung angestellt hat und dann den Glykogengehalt der Leber, der vorher durch eine Hungerperiode auf ein Minimum herabgesetzt war, bestimmt hatte, ist man jetzt von dieser Methode vollkommen abgekommen, weil es auch bei den besten Versuchen nicht gelingt, ganz glykogenfreie Nahrung zu reichen, da die Fleischkost als solche stets, wenn auch nur geringe Mengen dieses Kohlehydrates enthält und bei den langdauernden Fütterungsversuchen doch dadurch eine Kumulierung eintreten kann[2]). Anders liegen die Verhältnisse bei dem Diabetiker. Hier hat man durch die tägliche Harnzuckerausscheidung ein Maß für gebildete Kohlehydrate und diese Versuche, sowohl am diabetischen Menschen sowie am pankreas- oder phlorizindiabetischen Tiere, haben es sichergestellt, daß das Eiweiß im Organismus in Kohlehydrate, also auch in Glykogen, verwandelt werden kann[3]).

Ebenso wie der Bildung des Glykogens ist dem Abbau desselben ein weitgehendes Interesse entgegengebracht worden. Reagensglasversuche mit Glykogen haben gezeigt, daß dasselbe durch Diastase in Maltose resp. Achroodextrine übergeführt wird, die ihrerseits wieder

[1]) Magnus-Levy in Oppenheimers Handbuch der Biochemie **4**, 1, 347 [1909]. — Rumpf, Berl. klin. Wochenschr. **1899**, 185; Zeitschr. f. klin. Medizin **45**, 260 [1902]. — Mohr, Berl. klin. Wochenschr. **1901**, 919; Zeitschr. f. klin. Medizin **52**, 337 [1904]. — Lüthge, Zeitschr. f. klin. Medizin **39**, 397 [1900]; **43**, 225 [1901]. — Hartogh u. Schumm, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 11 [1901].

[2]) Külz, Festschrift für Ludwig. Marburg 1890. — Mohr, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **4**, 910 [1907]. — Pflüger, Das Glykogen. Bonn 1906.

[3]) Magnus-Levy, Zeitschr. f. klin. Medizin **56**, 82 [1905]. — v. Mering, Zeitschr. f. klin. Medizin **14**, 405 [1888]; **16**, 431 [1889]. — v. Mering u. Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **26**, 371 [1889]. — Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 85 [1893]; Archiv f. d. ges. Physiol. **111**, 13, 61 [1906]. — Lüthge, Archiv f. d. ges. Physiol. **113**, 547 [1906]. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol **108**, 265, 267 [1907]. — Külz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **6**, 140 [1877].

leicht in Glucose verwandelt werden können. Nun besitzt das Blut die beiden Fermente, Diastase und Maltase, die zur Aufspaltung des Glykogens bis zur Glucose notwendig sind. Versuche, die in dieser Hinsicht angestellt wurden, bewiesen auch, daß in die Blutbahn gebrachtes Glykogen in Zucker verwandelt wird[1]). Besonders deutlich wird der fermentative Vorgang der Glykogenspaltung nach dem Tode, da dann der Glucosegehalt in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit bedeutend zunimmt, während die entsprechenden Glykogenwerte abnehmen[2]). Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, daß das Glykogen in der Leber durch Fermente abgebaut wird und als Glucose dann dem Kreislaufe wieder zugeführt wird. Es findet ein dauernder Anbau resp. Abbau des Glykogens statt und nur in besonderen Fällen überwiegt der Abbau. Neben dem Glykogen sind jedoch in der Leber noch andere Substanzen vorhanden, die reduzierende Kohlehydrate ergeben können. Auch im Muskel wird das Glykogen durch analoge Fermente wie in der Leber zu Glucose abgebaut[3]). Auch hier beobachten wir nach dem Tode einen Schwund des Glykogens und eine Anreicherung des Zuckers. Der letztere kann jedoch hier weiter bis zur Milchsäure umgewandelt werden[4]).

b) Pflanzliches Glykogen. Auch das pflanzliche Glykogen ist ein Vorratsstoff, der beim Fehlen anderer Nahrung angegriffen und in Kohlensäure verwandelt wird. Auf solche Weise glykogenfrei gemachte Pflanzen vermögen in einer Glucose- resp. Lävuloselösung leicht wieder ihr Glykogen zu bilden. Ebenso wie die obenerwähnten Kohlehydrate können auch Galaktose und Mannose glykogenbildend wirken, ebenso wie manche Polysaccharide, die entsprechend ihrer Aufnahme erst vorher in die einfacheren Zucker zerlegt werden müssen[5]). Neben diesen echten Zuckern gibt es aber auch eine große Anzahl den Kohlenhydraten genetisch näher oder ferner stehender Substanzen, die als Glykogenbildner angesehen werden müssen, z. B. Mannit, weinsaures Ammoniak, Glycerin, Milchsäure, Eiweißkörper, Glucoside usw. Jedoch beruht die Bildung des Glykogens aus letztgenannten Stoffen nach den Angaben von Cremer auf einem anderen Prozeß als jene aus reinen Zuckern[5]). Er unterscheidet deshalb zwischen Glykogenbildnern erster und zweiter Klasse. Auch bei der Autolyse wird das Glykogen der Hefezellen in Glucose umgewandelt. Salkowski hält es für möglich, daß hierbei auch Lävulose gebildet werde, während Cremer dem widerspricht[6]).

Verhalten gegen Hefe und Enzyme: Während die lebende Hefe Glykogen nicht vergärt, wirkt Hefepreßsaft auf dieselbe ein. In diesem ist ein Enzym vorhanden, das Glykogen invertieren kann[7]). Malzdiastase wirkt auf Glykogen unter Glucosebildung ein[8]). Auszüge aus Muskeln verwandeln ebenfalls Glykogen in Glucose, ebenso die im Blut und der Lymphe vorhandenen Enzyme[9]). Außerdem existieren eine Zahl von Fermenten, die aus anderen Tieren (Würmern, Insekten usw.) gewonnen werden und Glykogen spalten[10]). Ptyalin und Pankreatin üben auch eine spaltende Wirkung aus, sie sollen aber

---

[1]) Böhm u. Hoffmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **7**, 489 [1877]. — Röhmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **52**, 157 [1892].

[2]) Cl. Bernard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **84**, 1201 [1877]. — Seegen u. Kratschmar, Archiv f. d. ges. Physiol. **24**, 467 [1881]. — Girard, Archiv f. d. ges. Physiol. **41**, 294 [1887]. — Bang, Ljungdahl u. Böhm, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**, 408 [1907].

[3]) Nasse, Archiv f. d. ges. Physiol. **2**, 97 [1869]. — Werther, Archiv f. d. ges. Physiol. **46**, 63 [1890].

[4]) Marcuse, Archiv f. d. ges. Physiol. **39**, 425 [1886].

[5]) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **31**, 49 [1895]; **32**, 49 [1895]; Ergebnisse d. Physiol. **1**, 907 [1902]. — Laurent, Annales de la Soc. Belge de Micr. Brüssel 1890. S. 29.

[6]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 506 [1889]; Archiv f. d. ges. Physiol. **81**, 369 [1900]; Zeitschr. f. Biol. **32**, 468 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3325 [1896]. — Cremer, Münch. med. Wochenschr. **1894**, Nr. 22; Sitzungsber. d. Gesellschaft f. Morphologie **1894**, Heft 1; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2062 [1899]. — Pavy u. Bywaters, Journ. of Physiol. **36**, 149 [1907].

[7]) Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 214, 1090 [1898]. — Wroblewski, Chem.-Ztg. **23**, 151 [1899]; **25**, 247 [1901].

[8]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1432 [1895].

[9]) Wittich, Archiv f. d. ges. Physiol. **7**, 28 [1873]. — Salkowski, Archiv f. d. ges. Physiol. **56**, 352 [1894]. — Röhmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **52**, 157 [1892]. — Bial, Archiv f. d. ges. Physiol. **54**, 73 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 912 [1892]. — Kramer, Zeitschr. f. Biol. **24**, 79 [1888].

[10]) Gerard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1248 [1901]. — Fischer, Biochem. Centralbl. **1**, 155 [1901].

nicht sogleich Glucose, sondern vielmehr zuerst Dextrine, dann Maltose und Isomaltose ergeben[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Formel des Glykogens ist schon von Kékulé[2]) zu $(C_6H_{10}O_5)_n$ angegeben worden. Nerking[3]) und Pflüger[4]) haben dieselbe bestätigt. Die Angaben, daß es 1 Mol. Konstitutionswasser enthalte, sind strittig[5]). Das Glykogen ist ein schneeweißes Pulver; in Wasser ist es leicht löslich mit starker Opalescenz. Die Lösung des Glykogens ist eine kolloidale[6]). Die Lösungen des Glykogens sind durch $Ba(OH)_2$, Essigsäure, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure fällbar[7]). Mit Bleiessig, Kalkwasser, Eisenchloridlösungen fallen wohl definierte Verbindungen aus[8]), mit Salzlösungen wie mit Magnesium und Ammoniumsulfat werden Glykogenlösungen ausgesalzen[9]). Mit Jodkalilösung gibt Glykogen eine Mahagonibraunfärbung, die beim Erhitzen verschwindet[10]). Die Drehung des Glykogens in ganz reinem Zustande ist $[\alpha]_D = +196{,}57°$[11]). Die Verbrennungswärme ist für 1 g = 4190,6 cal., für 1 g-Mol. 678,9 Cal. Verdünnte Säuren bewirken Hydrolyse; dabei entsteht zuerst ein nicht durch Jod färbbares Dextrin, dann Maltose, Isomaltose und zuletzt Dextrose. Traubenzucker entsteht auch bei der Photokatalyse und Elektrolyse[12]). Bei der Oxydation mit HNO_3 erhält man Oxalsäure, mit Brom d-Gluconsäure[13]). Starke KOH wirkt auch beim Kochen nicht ein[14]), schwache Lauge greift viel schneller an[15]). Fehlingsche Lösung wird von Glykogen nicht reduziert; Hefe wirkt nicht vergärend ein. Die Molekulargröße wurde auf kryoskopischem Wege bestimmt und als über 140 000 liegend festgestellt[16]). Diese Angabe wurde durch Darstellung des Chloracetylproduktes, das 1 Atom Chlor enthält, bestätigt. Bei der Verseifung des Chloracetylproduktes erhält man ein Dextrin, das dem Glykogen sehr nahe steht. Sein Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = +192{,}1°$[16]).

Derivate: Triacetylglykogen $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$. Entsteht bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Glykogen unter Einleiten von HCl-Gas. Die Substanz ist stets etwas chlorhaltig, wenn sie auf diese Weise dargestellt wird. Will man die Substanz ganz chlorfrei machen, so muß man sie in eisessigsaurer Lösung mit Silberacetat behandeln. Die Verbindung ist amorph[17]). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +132{,}34$ (c = 6,3824, Benzol).

Dinitroglykogen $C_6H_8O_9N_2 = C_6H_8O_3(NO_3)_2$. Bildet sich aus Glykogen und Salpetersäure. Es ist amorph und explosiv. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +194°$[18]).

Dibenzoylglykogen[18]) $C_{20}H_{18}O_7 = C_6H_8O_3(C_7H_5O_2)_2$. Bildet sich aus Glykogen, Benzoylchlorid und Soda. Schmelzp. 191°.

[1]) Seegen, Archiv f. d. ges. Physiol. **19**, 106 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1701 [1879]. — Seegen u. Kratschmar, Archiv f. d. ges. Physiol. **14**, 473 [1851]; Chem. Centralbl. **1890**, 254. — Koch u. Hosäus, Chem.-Ztg. **18**, 228 [1894]. — Bial, Archiv f. d. ges. Physiol. **52**, 137 [1892]. — Clemm, Archiv f. d. ges. Physiol. **89**, 51 [1902].

[2]) Kékulé, Verhandl. d. naturh.-med. Vereins zu Heidelberg 1858.

[3]) Nerking, Archiv f. d. ges. Physiol. **85**, 320 [1901].

[4]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **96**, 31 [1903].

[5]) Külz, Zeitschr. f. Biol. **22**, 1611 [1886]. — Fränkel, Archiv f. d. ges. Physiol. **52**, 125 [1892].

[6]) Gatín-Gruzewska, Archiv f. d. ges. Physiol. **105**, 115 [1904].

[7]) Nasse, Archiv f. d. ges. Physiol. **37**, 582 [1885]; **41**, 505 [1887].

[8]) Bezio, Bulletin de la Soc. chim. [2] **8**, 442 [1864]. — Nasse, Archiv f. d. ges. Physiol. **37**, 582 [1885].

[9]) Nasse, Archiv f. d. ges. Physiol. **41**, 505 [1887]. — Young, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **28**, 84 [1898].

[10]) Zander, Archiv f. d. ges. Physiol. **66**, 549 [1897]. — W. Grebe, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 604 [1908].

[11]) Huppert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 137 [1894]. — Gatin-Gruzewska, Archiv f. d. ges. Physiol. **102**, 569 [1904].

[12]) Külz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **23**, 100, 108 [1887]. — Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 305 [1908]; **17**, 270 [1909]; **29**, 279 [1910].

[13]) Chittenden, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 206 [1877]. — Niebel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 482 [1900].

[14]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **92**, 81 [1902].

[15]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **93**, 77 [1903].

[16]) Gatin-Gruzewska, Archiv f. d. ges. Physiol. **105**, 115 [1904]. — von Knaffl-Lenz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 294 [1905].

[17]) Schützenberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 74 [1872]. — Chittenden, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 206 [1877]. — von Knaffl-Lenz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 293 [1905].

[18]) Lustgarten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2273 [1881]; Monatshefte f. Chemie **2**, 626 [1881].

Glykogensulfosäure. Entsteht aus Glykogen und konz. Schwefelsäure in der Kälte. Krystalle, die aber sehr hygroskopisch sind. Mit Wasser tritt Zersetzung ein[1]).

Glykogen-Bleiverbindung $C_6H_8PbO_5$. Bildet sich aus Glykogenlösungen mit ammoniakalischem Bleiessig[2]).

Glykogen-Ba-Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_5 \cdot Ba(OH)_2$. Entsteht aus Glykogenlösungen mit Barytwasser[3]); mit überschüssigem Barytwasser erhält man $5\ C_6H_{10}O_5 \cdot 2\ Ba(OH)_2$.

Glykogen-Ca-Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_5 \cdot Ca(OH)_2$. Entsteht aus Glykogenlösungen mit Kalkwasser[3]).

Glykogen-Eisenverbindung $(C_6H_{10}O_5) \cdot Fe_2O_3$. Entsteht aus Glykogenlösungen, wenn sie mit Eisenchloridlösungen und Alkalien versetzt werden[4]).

Über **Chloracetylprodukte** s. von Knaffl-Lenz[5]).

1) Anderlini, Chem. Centralbl. **1888**, 451.
2) Bizio, Bulletin de la Soc. chim. [2] **8**, 442 [1864].
3) Nasse, Archiv f. d. ges. Physiol. **37**, 582 [1885].
4) Landwehr, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 165 [1884].
5) von Knaffl-Lenz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 293 [1905].

Die einfachen Zuckerarten.

Von

Carl Neuberg und **Bruno Rewald**-Berlin.

A. Monosaccharide.

1. Diosen.

Glykolaldehyd.

Mol.-Gewicht 60.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_2H_4O_2 = CH_2OH—COH.$$

Vorkommen: Findet sich nicht in der Natur, wohl aber kommen Derivate weitverbreitet vor, wie Oxalsäure, Glykolsäure und Glyoxalsäure.

Entstehung: Glykolaldehyd kann dargestellt werden aus Glykolacetal[1]) durch Hydrolyse, durch Oxydation von Glykol mit HNO_3[2]), durch Reduktion von Glyoxal mit Zink und Essigsäure[2]). Versetzt man eine Lösung von Bromaldehyd (eiskalt) mit einer Lösung von $Ba(OH)_2$ (eiskalt) in H_2O, neutralisiert nach 1/2 Stunde den Baryt mit H_2SO_4, den Überschuß an H_2SO_4 mit $Pb(CO_3)_2$, so erhält man Glykolaldehyd[3]). Glykolacetal, $CH_2OH—CH\langle{OC_2H_5 \atop OC_2H_5}$, mit dem gleichen Gewicht Wasser und einigen Tropfen HCl gekocht, liefert ebenfalls $CH_2OH—COH$[4]). Weinsäure mit H_2O_2 + Ferrosalzen oder Cl, Br behandelt, ergibt Dihydroxymaleinsäure $\begin{matrix}COH—COOH \\ \| \\ COH—COOH\end{matrix}$; diese zerfällt in wässeriger Lösung in Glykolaldehyd, gemäß der Gleichung $C_4H_4O_6 = 2\,CO_2 + CH_2OH \cdot CHO$[5]). Äthylenglykol $\begin{matrix}CH_2OH \\ | \\ CH_2OH\end{matrix}$ gibt nach Oxydation mit Ferrosalz + H_2O_2 auch $CH_2OH—COH$[6]). Durch Aldol-Kondensation des Formaldehyds[7]) erhält man $2\,H \cdot COH = C_2H_4O_2$[7]). Aus den Systemen CO und Wasser, sowie CO, H_2 und Wasser bei längerer Einwirkung der stillen Entladung entsteht Glykolaldehyd[8]). Fernerhin wurde noch Glykolaldehyd erhalten aus d, l-Glycerinsäure durch Elektrolyse[9]), aus Serin ($CH_2OH—CH \cdot NH_2—COOH$) durch Elektrolyse[10]).

Darstellung: 10 g Dihydroxymaleinsäure werden in 25—50 ccm H_2O gelöst, auf 50—70° erwärmt (1/2 Stunde), im Vakuum bei 40° verdampft und bei langsam ansteigender Temperatur[11]) konzentriert. — Chloracetal + wässeriges Alkali werden bei 140° zu Glykol-

1) Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 150 [1872].

2) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1091 [1887]; **22**, 96 [1889].

3) Fischer u. Landsteiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2549 [1892].

4) Markwald u. Ellinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2984 [1892].

5) Fenton, Journ. Chem. Soc. **65**, 901 [1894]; Chem. News **72**, 47, 164 [1895]; **73**, 194 [1896]; **75**, 299 [1897]. — Skinner, Chem. Centralbl. **1898**, II, 277.

6) Fenton u. Jackson, Journ. Chem. Soc. **75**, 1 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 959.

7) Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2460 [1897]; **31**, 2124 [1898].

8) Losanitsch u. Jovitschitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 135 [1897]. — Löb, Landw. Jahrb. **35**, 541 [1906].

9) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **7**, 527 [1908].

10) Neuberg, Scott u. Lachmann, Biochem. Zeitschr. **24**, 152 [1910].

11) Fenton, Journ. Chem. Soc. **67**, 774 [1895]; **75**, 575 [1899]. — Fischer u. Giebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3053 [1897]. — Fischer u. Leuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3787 [1902].

acetal umgesetzt (im Schüttelautoklaven), dann mit H_2SO_4 in Aceton versetzt und mit $BaCO_3$ neutralisiert; so erhält man eine reine konz. Lösung von Glykolaldehyd[1]).

Nachweis: Glykolaldehyd gibt mit α-Naphthol eine Farbenreaktion. 0,5 ccm der wässerigen Lösung + 1 Tropfen alkoholischer α-Naphthollösung werden mit 1 ccm konz. H_2SO_4 unterschichtet. An der Berührungsstelle entsteht ein violetter Ring (bei Anwesenheit von HNO_2 entsteht außerdem hellgrüner Saum). Beim Schütteln (Abkühlen) tritt eine rote bis blauviolette Lösung ein, das Spektrum zeigt totale Absorption von Rot und Violett[2]). Der Nachweis gelingt nach Neuberg auch sehr gut durch das p-Nitrophenylosazon (s. d.). — Doebnersche Reaktion: 10 ccm wässeriger Aldehyd + 1 g Brenztraubensäure (und 10 ccm Alkohol abs.) am Rückflußkühler gekocht liefern α-Oxymethylnaphthocinchoninsäure $C_{15}H_{11}O_3N$. Schmelzp. 255° [3]) (löslich in Säuren und Alkalien). Wird der Aldehyd (in wässeriger Lösung) mit 0,5 g Benzolsulfonhydroxaminsäure + 10 ccm alkoholischer KOH (10 proz.) erwärmt, so erhält man mit $FeCl_3$-Zusatz Rotfärbung[3]) (Hydroxamsäurereaktion).

Physiologische Eigenschaften: Glykolaldehyd subcutan verabreicht, bewirkt bei Kaninchen weder Bildung von Glykolsäure, noch von Glyoxylsäure. Vielmehr erscheint im Harn nur Traubenzucker[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glykolaldehyd krystallisiert in farblosen Platten. Schmelzp. 95—97°. Leicht löslich in H_2O und heißem Alkohol, wenig in Äther. Geschmack deutlich süß. Frisch dargestellt zeigt er doppelte Molekulargröße, vielleicht $O\langle{}^{CH_2-CHOH}_{CHOH-CH_2}\rangle O$ [4]). Er ist mit H_2O und Alkoholdämpfen flüchtig. Der vom H_2O befreite Sirup erleidet beim Erhitzen Polymerisation; es entsteht eine Hexose ($C_6H_{12}O_6$), die sich leicht in H_2O löst, optisch inaktiv ist, Furol abspaltet, Fehling- und Silberlösung in der Kälte reduziert und gärungsfähig ist und ein Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ (Schmelzp. 168—170°) gibt. Kurze Zeit auf 130—140° bzw. 160—170° erhitzt, ergibt der Glykolaldehyd ein bräunliches, in H_2O leicht lösliches, in Alkohol unlösliches Pulver von der Formel $C_6H_{10}O_5$ [5]). Glykolaldehyd reduziert alkalische Kupferlösung schon in der Kälte; er ist gegen KOH sehr empfindlich[6]) [Kondensationswirkung, bei der eine Tetrose erhalten wurde[6])]; das Reduktionsvermögen schwindet durch den Einfluß von Alkalien in 24 Stunden, mit Phenylhydrazin erhält man dann ein Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ vom Schmelzp. 158° (vielleicht das der β-Acrose). Eine 3 proz. Glykolaldehydlösung + einer 1 proz. Na_2CO_3-Lösung bei 0° (15 Stunden) ergibt nach der Neutralisation Osazone der α-Acrose und der β-Acrose[7]). — Bei der Oxydation mit Br erhält man zuerst Glykolsäure $CH_2OH-COOH$, dann Oxalsäure $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$. — Glykolaldehyd ist nicht gärfähig. In verdünnter Alkalilösung mit überschüssigem Silberoxyd entsteht Oxalsäure[8]). Glykolaldehyd wandelt sich beim Stehen mit kolloidaler methylalkohol. Bariumcarbonatlösung zum Teil in eine Pentose um[9]).

Derivate: Glykol-diäthylacetal $C_6H_{14}O_3 = CH_2OH-CH\langle{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$. Entsteht aus Br-Acetal und alkoholischer Kalilauge[10]).

Äthylglykol-diäthylacetal $C_8H_{18}O_3 = CH_2OC_2H_5-CH\langle{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$. Entsteht aus Br-Acetal und Natriumäthylat (oder aus Bichloräther und Natriumäthylat[10])[11]).

Glykol-dimethylacetal $C_4H_{10}O_3 = CH_2OH-CH\langle{}^{OCH_3}_{OCH_3}$. Entsteht aus Glykolaldehyd und salzsaurem Methylalkohol[12]). Siedep. 159°.

---

[1]) P. Mayer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 135 [1903].
[2]) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 564 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **51**, 271 [1901].
[3]) Ciusa, Atti della R. Accad. dei Lincei [5] **16**, II, 199 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, IV, 1239.
[4]) Fenton u. Jackson, Journ. Chem. Soc. **71**, 375 [1897]; **75**, 575 [1899].
[5]) Fenton u. Jackson, Chem. News **80**, 177 [1899].
[6]) Fischer u. Landsteiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2549 [1892].
[7]) Jackson, Proc. Chem. Soc. **15**, 238 [1899].
[8]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214 [1907].
[9]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **12**, 337 [1907].
[10]) Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 150 [1872].
[11]) Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **146**, 196 [1868].
[12]) Fischer u. Giebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3053 [1897].

Glykolaldehyd-phenyläther $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot O—CH_2—COH$. Entsteht aus Phenolnatrium und Monochloracetal und Verseifung des zuerst gebildeten $C_6H_5OCH_2—CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ [1]). Liefert ein Hydrat $C_8H_8O_2 + H_2O$.

Glykolaldehyd-oxim $C_2H_5O_2N = CH_2 \cdot OH—CH : NOH$. Entsteht aus Hydroxylamin und Glykolaldehyd; leicht löslicher Sirup[2]).

Glykolaldehyd-phenylosazon $C_{14}H_{14}N_4 = \begin{matrix} CH = N \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ CH = N \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$. Entsteht aus Glykolaldehyd und essigsaurem Phenylhydrazin. Identisch mit dem Phenylosazon des Glyoxals[3]). Schmelzp. 169°, bezw. rein (aus Pyridin) 179°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in H_2O, Alkalien, verdünnten Säuren. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe. Brom verwandelt die ätherische Lösung in ein Bromderivat; starke HCl führt das Osazon in ein Chlorhydrat über (Schmelzp. 155°)[4]).

Glykolaldehyd-benzylphenylosazon $C_{28}H_{26}N_4$.

$$\begin{matrix} CH = N—N\langle^{C_6H_5}_{C_7H_7} \\ | \\ CH = N—N\langle^{C_6H_5}_{C_7H_7} \end{matrix}$$

Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 197,5°[5]).

Glykolaldehyd-diphenylosazon $C_{26}H_{22}N_4$.

$$\begin{matrix} CH = N—N\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5} \\ | \\ CH = N—N\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5} \end{matrix}$$

Schmelzp. 207°[6]).

Glykolaldehyd-p-nitrophenylosazon $C_{14}H_{12}N_6O_4 = \begin{matrix} CH = N — NH\ (C_6H_4NO_2) \\ | \\ CH = N — NH\ (C_6H_4NO_2) \end{matrix}$.
Hellrote Nadeln (aus Pyridin durch Toluol gefällt), Schmelzp. bei 311°; löslich in heißem Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, Chinolin und Benzonitril, sonst unlöslich[6]). Mit alkoholischem Kali entsteht eine tiefblaue Färbung (Bambergersche Reaktion)[7]). Ist ein besonders charakteristisches und zum Nachweis geeignetes Derivat.

Glykolaldehyd-di-thiosemicarbazon $C_4H_8N_6S_2 = \begin{matrix} CH = N — NH — CS \cdot NH_2 \\ | \\ CH = N — NH — CS \cdot NH_2 \end{matrix}$. Identisch mit Glyoxal-di-thiosemicarbazid; gibt eine Silberverbindung[8]).

Glykolaldehyd-cyanhydrin. Glykolaldehyd verbindet sich mit Blausäure wahrscheinlich zum Glycerinsäurenitril $C_3H_5NO_2 = CH_2OH—CHOH—CN$.

Glykolaldehyd + NH_3 + HCN oder $+ CNNH_4$ gibt Serin: $CH_2OH—CHNH_2—COOH$[9]).

2. Triosen.

Vorkommen: Finden sich nicht in der Natur, wohl aber ihr zugehöriger Alkohol, das Glycerin.

Allgemeines: Es sind 2 Triosen $C_3H_6O_3$ bekannt: 1. Glycerinaldehyd $CH_2OH—CH \cdot OH—COH$; 2. Dioxyaceton $CH_2OH—CO—CH_2OH$. Reduzierende Substanzen aus Glycerin, ohne nähere Kenntnis der Konstitution, wurden verschiedentlich erhalten, so z. B. durch Oxydation von Glycerin auf elektrolytischem Wege und durch Salpetersäure[10]); durch Einwirkung von Ozon auf Glycerin[11]); durch Stehen von blankem Eisen und Glycerin an der

---

[1]) Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **15**, 739 [1894].
[2]) Fenton, Proc. Chem. Soc. **16**, 148 [1900].
[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 575 [1884]; **26**, 96 [1893]. — Wohl u. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3108 [1900].
[4]) Pickel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **232**, 228 [1885].
[5]) Ruff u. Ollendorf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1809 [1900].
[6]) Wohl u. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3107 [1900].
[7]) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1806 [1899].
[8]) Neuberg u. Neimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2054 [1902].
[9]) Fischer u. Leuchs, Chem. Centralbl. **1902**, I, 762.
[10]) Van Deen, Chem. Centralbl. **1863**, 833. — Pribytek, Chem. Centralbl. **1881**, 214.
[11]) De Vries, Diss. 1862.

Luft[1]); durch Oxydation von Glycerin mit Kaliumpermanganat oder H_2O_2[2]); durch Oxydation mit HNO_3 oder Platinmohr[3]). Ihre Konstitution als ein wechselnd zusammengesetztes Gemisch von Dioxyaceton und Glycerinaldehyd erkannten E. Fischer und Tafel[4]). Das Gemisch führt den Namen **Glycerose.**

d, l-Glycerinaldehyd.

Mol.-Gewicht 90.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_3H_6O_3 = CH_2OH—CH \cdot OH—COH$$

Darstellung: Acrolein $CH_2 = CH—COH$ wird durch stufenweise Behandlung mit alkoholischer HCl, Alkali, unterchloriger Säure und K_2CO_3 übergeführt in β-Chlorpropionaldehydacetal $CH_2Cl—CH_2—CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$, Acroleinacetal $CH_2 = CH—CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$, Oxychlorpropionaldehydacetal $CH_2Cl—CH \cdot OH—CH(OC_2H_5)_2$, Glycerinaldehydacetal $CH_2OH—CH \cdot OH—CH(OC_2H_5)_2$[5]). Glycerinaldehydacetal kann auch direkt aus Acroleinacetal gewonnen werden, wenn es in H_2O suspendiert mit Kaliumpermanganat bei 2—3° versetzt wird. Die aufgekochte Lösung wird abgesaugt, mit K_2CO_3 versetzt, das Glycerinaldehydacetal wird abgetrennt und über K_2CO_3 getrocknet. Glycerinaldehydacetal zerfällt mit verdünnter H_2SO_4 direkt in Alkohol und Glycerinaldehyd[6]). 1 Mol. Glycerin und 1 Mol. H_2O_2 gibt mit einer Spur $FeSO_4$ versetzt, unter heftiger Reaktion Glycerinaldehyd mit nur geringen Mengen Dioxyaceton[7]). Glycerin mit Quecksilberchlorid erwärmt gibt Glycerose[8]) (verunreinigt mit gechlorten Produkten und Acrolein); ebenso erhält man reduzier. Produkte aus Glycerin mit Sublimat oder $FeCl_3$-Lösung im Lichte[9]). Schwach alkalische Glycerinlösung bei 20° mit 0,1 Ampere Strom elektrolysiert gibt ebenfalls Glycerose[10]). Durch Kondensation von Trioxymethylen in natriumsulfithaltiger Lösung beim Erwärmen[11]) kann Glycerose erhalten werden, wie auch aus Glycerin mit NaOCl bei Gegenwart von 1 Tropfen einer 1 proz. Kobalt-Salzlösung[12]).

Nachweis: Glycerinaldehyd gibt sämtliche Aldehydreaktionen, auch die Schiffsche; Rotfärbung einer fuchsin-schwefligsauren Lösung. Ferner gibt er — s. auch Glykolaldehyd — mit α-Naphthol und konz. H_2SO_4 einen violetten Ring[13]); sodann gibt Glycerinaldehyd mit Orcin und rauchender HCl erst eine rote, dann violette und blaugrüne Färbung; zuletzt scheiden sich blaugrüne Flocken ab, die sich in Amylalkohol mit blaugrüner Farbe lösen und im Spektrum zwischen D und C einen charakteristischen Streifen haben[13]). Mit Phloroglucin und Salzsäure (etwas Phloroglucin im Überschuß) erhält man bei vorsichtigem Erwärmen eine kirschrote Färbung, die in Amylalkohol übergeht; das Spektrum zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen D und E[13]) (sehr schwach und undeutlich). — Zum Nachweis verwendet man am besten die abgeänderte Phloroglucinreaktion: Einige Tropfen 1/4 proz. Glycerinaldehydlösung werden mit 0,5 ccm einer kaltgesättigten Phloroglucinlösung und einer Spur Schwefelsäure gemischt und in heißes H_2O getaucht, wobei sofort ein flockiger Niederschlag entsteht[14]). Glycerinaldehyd gibt mit Benzolsulfon-hydroxamsäure ($C_6H_5SO_2NHOH$) ein charakteristisches Hydroxamsäurederivat[15]).

---

[1]) Kosmann, Chem. Centralbl. **1877**, 297.
[2]) Zinno, Chem. Centralbl. **1888**, 999. — Welmans, Chem. Centralbl. **1895**, I, 15.
[3]) Grimaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **105**, 1175 [1887].
[4]) E. Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2634 [1888].
[5]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1796, 2394 [1898].
[6]) Wohl u. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3095 [1900].
[7]) Fenton u. Jackson, Chem. News **75**, 299 [1896]; **78**, 187 [1898].
[8]) Fonzès-Diacon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 862 [1895].
[9]) Archetti, Chem.-Ztg. **26**, 555 [1892].
[10]) Stone u. Mac Coy, Amer. Chem. Journ. **15**, 656 [1893].
[11]) Seyewetz u. Gibelli, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 150 [1904].
[12]) Tarugi, Gazzetta chimica ital. **36** [1], 332 [1906].
[13]) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 564 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerind. **51**, 271 [1900].
[14]) Wohl u. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3095 [1900].
[15]) Rimini, Chem. Centralbl. **1901**, II, 99.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, schwach süßes, nicht hygroskopisches Pulver oder (aus Methylalkohol) farblose, spitzige Nadeln. Schmilzt bei 138° unter Verbreitung von Caramelgeruch. In Wasser leicht, weniger in Alkohol und Methylalkohol, in Äther gar nicht löslich. Frisch bereitet zeigt Glycerinaldehyd doppelte Molekulargröße $(C_3H_6O_3)_2$, vielleicht:

$$\begin{array}{c} OH \cdot CH_2 \cdot CH - CH \cdot OH \\ O\langle \quad . \quad \rangle O \\ OH \cdot CH - CH \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}$$

Beim Stehen der wässerigen Lösung geht der Glycerinaldehyd in den monomolekularen Zustand über. Der synthetische Glycerinaldehyd ist inaktiv. Die Oxydation führt zur inaktiven Glycerinsäure: $CH_2OH—CH \cdot OH—COOH$ (durch Einwirkung von Brom)[1]) und weiter zur zweibasischen Tartronsäure $COOH—CH_2OH—COOH$. Glycerinaldehyd reduziert kräftig Kupfer- und Silberlösung, erstere schon in der Kälte. Mit Alkalien (auch sehr verdünnten) kondensiert sich Glycerinaldehyd leicht (mit 1 proz. Kalilösung gibt er z. B. β-Acrose, s. d.). Er lagert sich mit Alkalien teilweise in Dioxyaceton[2]) um.

Gärung: Der Glycerinaldehyd ist nach Wohl[3]) und Emmerling[4]) nicht gärungsfähig.

Derivate: Glycerinaldehyd-diäthylacetal $C_7H_{16}O_4 = CH_2 \cdot OH—CH \cdot OH—CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$. S. Darstellung; ferner 10 g Glycerinaldehyd werden mit 100 ccm abs. Alkohol, der 1% HCl enthält, bei 0° stehen gelassen (5 Tage); sodann wird mit $PbCO_3$ geschüttelt, und das Filtrat im Vakuum verdunstet; bei 27 mm Druck destilliert das Acetal bei 136° über[1]). Syrup von brennendem Geschmack, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Glycerinaldehyd-chlorhydrin (β-Oxy-α-chlorpropionaldehyd) $CH_2OH—CHCl—COH$. Entsteht aus Acroleinacetal, HOCl und Verseifung[1]).

Glycerinaldehyd-phloroglucid $C_{15}H_{16}O_8$. 1 Mol. Glycerinaldehyd + 2 Mol. Phloroglucin werden mit 10 bzw. 20 T. warmem H_2O gemischt und nach dem Erkalten werden 2—3 Tropfen H_2SO_4 hinzugefügt; der Niederschlag wird nach 10 Stunden abgesaugt, und nacheinander mit H_2O, C_2H_5OH und Äther gewaschen. Der Vorgang geschieht nach der Gleichung $C_3H_6O_3 + 2\,C_6H_6O_3 = H_2O + C_{15}H_{16}O_8$. Bei 200° tritt Gelbfärbung ein, der Schmelzp. liegt über 280°; wenig löslich in H_2O, $CHCl_3$, C_6H_6, CS_2, besser in heißem Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig, Essigester und Pyridin, nicht löslich in Äther und Ligroin. Von NaOH wird das Phloroglucid leicht aufgenommen und reduziert dann Kupfer- und Silberlösung in der Wärme[1]).

Glycerinaldoxim $C_3H_7NO_3 = CH_2OH—CH \cdot OH—CH : NOH$. In eine (aus 7,7 g salzsaurem Hydroxylamin) bereitete chlorfreie Hydroxylaminlösung trägt man 8 g Glycerinaldehyd vorsichtig ein, läßt 2 Tage stehen, verdunstet im Vakuum über H_2SO_4 und P_2O_5 bei 75°. — Farbloses Öl von bitterem Geschmack, löslich in H_2O, Alkohol, Pyridin, unlöslich in Äther, wirkt kräftig reduzierend. Mit Bleiessig und NH_3 erhält man eine Verbindung $C_3H_7O_3N + 3\,PbO$, weißes Pulver, das bei 100° verglimmt. Mit konz. Na_2CO_3 tritt in der Wärme unter HCN-Abspaltung Abbau zu Glykolaldehyd ein[1]).

Glycerinaldehyd-methylphenylhydrazon $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_2OH—CHOH—CH = N—N\langle^{CH_3}_{C_6H_5}$. Entsteht aus Glycerinaldehyd und dem Methylphenylhydrazin[1]). Es ist leicht löslich in Alkohol, einem Gemisch von Benzol und Ligroin, heißem H_2O, Aceton, Benzol, Toluol, Essigsäure, sehr leicht in heißem Pyridin. — Farblose glänzende Nadeln oder Platten, Schmelzp. 120°, bei 220° Zersetzung unter Gasentwicklung. Fehlingsche Lösung wird reduziert. — Ein Osazon entsteht unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht[5]).

Glycerinaldehyd-diphenylhydrazon $C_{15}H_{16}O_2N_2 = CH_2OH—CH \cdot OH—CH = N—N\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}$. Darstellung aus Glycerinaldehyd und Diphenylhydrazin. Nadeln. Schmelzp. 133°[2]).

---

1) Wohl u. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3102 [1900].
2) Wohl u. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3095 [1900].
3) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1796, 2394 [1898].
4) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 544 [1899].
5) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 964 [1902].

Glycerinaldehyd-phenylosazon $C_{15}H_{16}ON_4 = CH_2OH—C(N_2H \cdot C_6H_5)—CH(N_2H \cdot C_6H_5)$. Darstellung durch Kochen von Glycerose mit Phenylhydrazin[1][2]. Reiner erhält man es durch Stehenlassen der Lösungen mit Essigsäure bei 38—40° während 3 Tage. Es ist leicht löslich in Benzol, noch leichter in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Eisessig. Es bildet längliche gelbe prismatische Blättchen. Schmelzp. 132°. Bei 170° tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Reduziert stark.

Glycerinaldehyd-bromphenylosazon $C_{15}H_{14}ON_4Br_2 = CH_2OH—C(N_2H—C_6H_4Br)—CH(N_2H \cdot C_6H_4Br)$. Wird bei dreitägigem Stehen der essigsauren Lösung bei 40° aus Glycerose und Bromphenylhydrazin gebildet. Ziemlich gut in heißem Methyl- und Äthylalkohol, sehr leicht in Äther, Aceton, Essigester, Benzol, Toluol, Eisessig und Pyridin löslich. Schmelp. 168°. Zeigt starkes Reduktionsvermögen[2].

Glycerinaldehyd-blei. Entsteht aus Glycerinaldehyd und ammoniakalischem Bleiessig. Weißes, an der Luft sich gelb färbendes Pulver[2].

l-Glycerinaldehyd.

Mol.-Gewicht 90.

Zusammensetzung: 40% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_3H_6O_3.$$

Soll unter dem Einflusse gewisser Mikroben (Tyrothrix tenuis, Bacillus mesentericus vulgaris, Bacillus subtilis) aus Glycerin, Glucose, Stärke, Rohrzucker und Maltose entstehen[3] (?).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rein noch nicht erhalten. Heller Sirup, der in Wasser leicht löslich ist; Alkalien zersetzen ihn, ebenso Säuren (?).

Dioxyaceton.

Mol.-Gewicht 90.

Zusammensetzung: 40% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_3H_6O_3 = CH_2 \cdot OH—CO—CH_2 \cdot OH.$$

Vorkommen: Entsteht leicht durch Mikroorganismenwirkungen aus Glycerin (s. u.) und nach Boysen-Jensen[4] während der Vergärung von Traubenzucker; scheint nach Buchner und Meisenheimer[5] das erste Zerfallsprodukt der gärenden Hexosen zu sein.

Bildung des Dioxyacetons: Nitro-isobuthyl-glycerin (s. S. 272) wird in das Dioxyacetonoxim übergeführt; mit Brom liefert dieses nach folgender Gleichung:

$$2 \cdot CH_2OH—C = NOH—CH_2OH + 2\,Br_2 + H_2O = N_2O + 4\,HBr + 2\,CH_2OH—CO—CH_2OH$$

fast quantitativ Dioxyaceton[6].

Darstellung: Die Rohglycerose besteht hauptsächlich aus Dioxyaceton[7]. Unreines Dioxyaceton kann dargestellt werden aus symmetrischem Dibromaceton $CH_2Br—CO—CH_2Br$ mittels Alkali[8] (?), aus symmetrischem Diamidoaceton $CH_2NH_2—CO—CH_2NH_2$ mittels HNO_2[9], aus Glycerin mittels ozonisiertem Sauerstoff[10]. Eine alkoholische Glycerinlösung mit Chinon im Sonnen- (hauptsächlich blauen) Licht liefert unter Reduktion des Chinons zu Chinhydron Dioxyaceton[11]. Durch Vergärung einer 5—6proz. Glycerinlösung mittels Bacterium xylinum[12] erhält man (über die Bisulfitverbindung) krystallisiertes Dioxyaceton in 30% Ausbeute[13]. (Bequemste Darstellung.) Auch aus Traubenzucker soll zuweilen Dioxy-

[1] Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1089, 3384 [1887]; s. auch Anm. [7].
[2] Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1800 [1898].
[3] Péré, Chem Centralbl. **1896**, II, 711.
[4] Boysen-Jensen, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26a**, 666 [1908].
[5] Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1773 [1910].
[6] Piloty u. Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1656 [1897]. — O. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3161 [1897].
[7] Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1089 u. 3384 [1887]; **21**, 2634 [1888]; **22**, 97 u. 106 [1889]. — Piloty u. Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1656 [1897]. — Wohl u. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3095 [1900].
[8] Hjelt u. Siven, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3288 [1888].
[9] Kalischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1521 [1895].
[10] Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1937 [1903].
[11] Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1532 [1901]; **35**, 3594 [1902].
[12] Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 842, 984 [1898].
[13] Bertrand u. Sacerac, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1504 [1901].

aceton durch den Bacillus roseus vini[1]) (aus umgeschlagenen algerischen Weinen)[1]) entstehen. Auch Mannit kann durch verwandte Mikroben zu $CH_2OH—CO—CH_2OH$ vergoren werden[2]).

Nachweis: Die Reaktionen mit α-Naphthol, Orcin, Phloroglucin sind dieselben wie bei Glycerose (s. d.). Ferner gibt Dioxyaceton die Reaktion auf Ketosen mit Resorcin. Eine Spur der Zuckerlösung wird mit 2 ccm eines Gemisches aus rauchender HCl und H_2O versetzt, dazu fügt man einige Krystalle Resorcin und erwärmt; tiefrote Färbung, die allmählich braunrot wird unter Bildung eines Niederschlages, der in Alkohol mit dunkelroter Farbe löslich ist[3]). Dioxyaceton entsteht auch bei der Kondensation des Formaldehyds mit Calciumcarbonat[4]).

Trennung von Dioxyaceton und Glycerinaldehyd: Die Trennung geschieht mittels Methylphenylhydrazin, da nur das Osazon des Dioxyacetons entsteht, nicht aber das des Glycerinaldehyds[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dioxyaceton kommt in 2 Modifikationen vor. I. α-Modifikation. Beim Stehen des Sirups über H_2SO_4 bei Zimmertemperatur erhält man Aggregate harter, süß und kühlend schmeckender Spieße und flacher prismatischer Tafeln; diese sind in H_2O leicht, in Ligroin unlöslich. In der Kälte sind sie in Alkohol, Äther, Aceton unlöslich, in der Siedehitze löslich. Bei der Kryoskopie zeigen sie doppelte Molekulargröße $(C_3H_6O_3)_2$, vermutlich folgender Formel entsprechend[6])[7]):

$$\begin{array}{lcl} CH_2OH—C(OH)—CH_2 \\ \quad\quad O \quad\quad\quad O \\ \quad\quad\quad CH_2——C(OH)—CH_2OH\,. \end{array}$$

II. β-Modifikation. Die Krystalle gehen beim Erhitzen, oft unter vollkommener Verflüssigung, in eine amorphe Modifikation vom einfachen Molekulargewicht über. Auch unter dem Einfluß von H_2O geht diese Umwandlung vor sich. Schmelzp., dem obigen zufolge, unscharf zwischen 68—75°; dazu kommt die Polymerisationserscheinung, die beim Stehen reinen Sirups und reiner, abs. alkoholischer Lösung eintritt zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzp. 155°, die die Fehlingsche Lösung reduziert. Konzentriert man Dioxyacetonlösungen aber im Vakuum bei 65—70°, so resultiert eine weiße, stärkeähnliche Masse, die in heißem H_2O wenig, in abs. Alkohol unlöslich ist. Dioxyaceton ist optisch inaktiv. Bei der Reduktion mit Na-Amalgam erhält man Glycerin[7]). Mit H_2SO_4 oder $CH_3—COOH$ erwärmt erhält man Methylglyoxal $CH_3—CO—COH$[8]). Dioxyaceton zeigt starkes Reduktionsvermögen in der Kälte, welches in 1 proz. Lösung dem des Traubenzuckers entspricht[7])[9]). Verdünnte Alkalien wirken kondensierend und bedingen teilweise Umlagerung in Glycerinaldehyd[10]). Beim Erwärmen mit Alkalien erfolgt teilweise Umwandlung[10]) in Methylglyoxal ($CH_3—CO—COH$).

Gärung: Nach Piloty[9]) und Emmerling[11]) ist Dioxyaceton nicht, nach Bertrand[12]) schwer vergärbar, neuerdings jedoch als normal gärbar befunden (s. S. 270).

Derivate: Diäthyl-dioxyaceton $C_7H_{14}O_3$

$$\begin{array}{l} CH_2—O—C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2—O—C_2H_5 \end{array}$$

Entsteht bei der trocknen Destillation von äthylglykolsaurem Calcium $[CH_2(OC_2H_5)—COO]_2Ca$[13]). Öl. Siedep. 189—194°. Aromatischer Geruch, löslich in H_2O, Alkohol, Äther, $CHCl_3$. Zeigt Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche und Silberlösung. Liefert ein öliges Hydrazon.

---

[1]) Bordas, Joulin u. Rackowski, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1050 [1898].
[2]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 887 [1901].
[3]) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 564 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. deutsch Zuckerind. **51**, 271 [1901].
[4]) H. u. A. Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 45 [1906].
[5]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 964 [1902].
[6]) Wohl u. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaften **33**, 3095 [1900].
[7]) Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3161 [1897].
[8]) Pinkus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 31 [1898].
[9]) Piloty u. Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1656 [1897].
[10]) Wohl u. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3099 [1900].
[11]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 542 [1899].
[12]) Bertrand, Annales de Chim. et de Phys. [8] **3**, 181 [1904].
[13]) Gintl, Monatshefte f. Chemie **15**, 803 [1894].

Dioxyacetonamin $C_3H_8O_2N = CH_2OH—CH \cdot NH_2—CH_2OH$. Entsteht bei der Reduktion von Dioxyacetonoxim mit $Al_2(SO_4)_3$ und Na-Amalgam. Das Sulfat ist eine amorphe, hygroskopische Masse, das Chlorhydrat bildet lanzettähnliche Blättchen. Schmelzp. 95—97°. Es ist leicht löslich in abs. Alkohol.

Dioxyacetonoxim $C_3H_7O_3N = CH_2OH—C : NOH—CH_2OH$. Entsteht aus Rohglycerose und Hydroxylamin. — Wird Nitroisobuthyl-glycerin $(CH_2OH)_3 \equiv C—NO_2$ [1]) mit Na-Amalgam reduziert, so ergibt dieses Isobuthylglyceryl-β-hydroxylamin, das bei der Oxydation Dioxyacetonoxim liefert nach folgender Formel:

$$(CH_2OH)_3 \equiv C—NH(OH) + 2\,O = H_2O + H—COOH + CH_2OH = C(NOH)—CH_2OH .$$

Das Oxim bildet Pyramiden, Schmelzp. 84°. Geschmack süßlich. Löslich in H_2O, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, wenig löslich in Äther. Bei der Reduktion mit Na-Amalgam und Eisessig entsteht Isopropylamin $(CH_3)_2CHNH_2$. Mit Phenylhydrazin bildet sich Glycerosazon. Das Oxim besitzt starkes Reduktionsvermögen.

Dioxyaceton-phenylosazon. $C_{15}H_{16}N_4O$. Dasselbe Osazon wie aus Glycerinaldehyd (s. d.).

Dioxyaceton-methylphenylosazon $C_{17}H_{20}N_4O$. Bildet sich aus Dioxyaceton und Methylphenylhydrazin. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 127—130°, unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol, sehr leicht löslich in Pyridin[2]).

Natriumdisulfitverbindung des Dioxyacetons $C_3H_7O_6SNa$. Bildet sich aus $NaHSO_3$ mit wässeriger konz. $CH_2OH—CO—CH_2OH$-Lösung. Feine Nadeln[3]), die in Alkohol löslich sind. Mit H_2SO_4 Rückbildung der Komponenten.

Methyltriosen.

Methylglycerinaldehyd.

Mol.-Gewicht 104.

Zusammensetzung: 46,16% C, 7,68% H, 46,16% O.

$$C_4H_8O_3 = CH_3—CHOH—CHOH—COH .$$

Vorkommen: Bisher nicht in der Natur gefunden.

Darstellung: Crotonaldehyd $CH_3—CH = CH—COH$ wird mit abs. Alkohol und HCl-Gas in β-Chlorbutylacetal $CH_3—CHCl—CH_2—CH(OC_2H_5)_2$ übergeführt, dieses in Crotonacetal $CH_3—CH = CH—CH(OC_2H_5)_2$, Methylglycerinaldehydacetal $CH_3—CH \cdot OH—CH \cdot OH—CH(OC_2H_5)_2$ und endlich in Methylglycerinaldehyd $CH_3—CH \cdot OH—CH \cdot OH—COH$ [4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup von süßem Geschmack mit bitterem Nachgeschmack; er ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und reduziert Fehlingsche Lösung halb so stark wie Traubenzucker.

Derivate: **Methylglycerinaldehyd-acetal** $C_8H_{18}O_4 = CH_3—CHOH—CHOH—CH(OC_2H_5)_2$. Bildet sich aus Crotonacetal mit Kaliumpermanganat. Farbloses Öl von bitterem Geschmack. Spez. Gew. (17°) 1,0498. Siedep. (12 mm Druck) 114—116°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Phenol, Petroläther.

Methylglycerinaldehyd-benzylphenylhydrazon $C_{17}H_{20}N_2O_2$. Wird aus einer alkoholischen Lösung des Zuckers und Benzylphenylhydrazin dargestellt. Nadeln. Schmelzp. 116°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und heißem Äther.

Methylglycerinaldehyd-phenylosazon $C_{16}H_{18}ON_4$. Bildet sich aus den Komponenten durch 3tägiges Stehen bei 37°. Hellgelbe Krystalle. Schmelzp. 175,5°. Leicht löslich in heißem Benzol.

Trimethyltriose.

Mol.-Gewicht 132.

Zusammensetzung: 54,54% C, 9,09% H, 36,37% O.

$$C_6H_{12}O_3 .$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C \cdot OH—CH \cdot OH—CO—CH_3 .$$

Darstellung: Entsteht aus Mesityloxyd $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} C = CH—CO—CH_3$ mit Kaliumpermanganat[5]).

[1]) Piloty u. Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1656 [1897].

[2]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 964 [1902].

[3]) Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3161 [1897].

[4]) Wohl u. Frank, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1904 [1902].

[5]) Harries u. Pappos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2979 [1898].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelber Sirup, der Caramelgeruch zeigt. Spez. Gew. (22°) 1,077. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Zerfällt beim Erhitzen in Aceton und Acetol ($CH_3—CO—CH_2OH$).

Derivate: Trimethyltriose-hydrazon und -osazon. Dicke Öle. Die Darstellung geschieht aus den Komponenten.

3. Tetrosen.

A. Aldosen.

d-Erythrose.

Mol.-Gewicht 120.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_4H_8O_4$.

```
      COH
       |
  H—C—OH
       |
  H—C—OH
       |
    CH2OH
```

Vorkommen: Tetrosen sind bisher nicht in der Natur aufgefunden; Derivate derselben sind Erythrit und die Weinsäuren.

Darstellung: Kann durch Abbau des Tetraacetyl-d-arabonsäurenitrils mit ammoniakalischer Silberlösung dargestellt werden[1]). Entsteht ferner aus arabonsaurem Calcium mit Ferriacetat und H_2O_2 [2]). 50 g arabonsaures Calcium werden in 100 g H_2O gelöst, mit 8 ccm Ferriacetatlösung versetzt und das $1^1/_2$-fache der berechneten Menge H_2O_2 hinzugefügt. Nach dem Abfiltrieren wird im Vakuum bei 90° eingeengt, der entstandene Sirup wird mit Alkohol mehrere Male ausgezogen und der so erhaltene Extrakt aufs neue im Vakuum eingeengt. Zur Reinigung wird die unreine Erythrose in das Benzylphenylhydrazon übergeführt, das endlich mit Formaldehyd zerlegt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: d-Erythrose ist ein farbloser Sirup, resp. eine weiße Masse, wenn man ihn über P_2O_5 trocknet. Sie ist in H_2O und Alkohol leicht löslich. Frisch bereitet zeigt sie ein Drehungsvermögen $[\alpha]_{20}^{D}$ +1°, das allmählich in 2—3 Tagen in $[\alpha]_{20}^{D}$ —14,5° übergeht. Mit Na-Amalgam bildet sich Anti- oder Meso-erythrit. Die Oxydation liefert zuerst eine Trioxybuttersäure $CH_2OH—CH \cdot OH—CH \cdot OH—COOH$ und zwar d-Erythronsäure, dann Mesoweinsäure $COOH—(CHOH)_2—COOH$. d-Erythrose reduziert Fehlingsche Lösung.

Gärung: d-Erythrose ist nicht gärfähig.

Derivate: d-Erythrose-benzyl-phenylhydrazon $C_{17}H_{20}H_2O_3$. Entsteht aus den Komponenten[2]). Lange Nadeln, Schmelzp. 105,5°. Leicht löslich in heißem Benzol und abs. Alkohol. Drehung in 95 proz. Alkohol (für p = 10,318) $[\alpha]_{20}^{D}$ = —32°. Die Spaltung des Hydrazons mit Formaldehyd erfolgt in d-Erythrose und Formaldehyd-benzylphenylhydrazon[3]).

d-Erythrose-phenylosazon $C_{16}H_{18}N_4O_2 = CH_2OH—CH \cdot OH—C(N = NHC_6H_5)—CH(N = NHC_6H_5)$. Entsteht aus den Komponenten schon bei gewöhnlicher Temperatur (unter Essigsäurezusatz)[4]). Löslich in Äther und Benzol. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp. 166—168°[5]). Reduziert in der Wärme. Optisch inaktiv[6]). Die Verbindung zersetzt sich sehr rasch beim Aufbewahren.

d-Erythrose-p-bromphenylosazon $C_{16}H_{16}N_4O_2Br_2$[5]). Goldgelbe Nadeln. Schmelzp. 195°.

---

1) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 743 [1893].
2) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3672 [1899].
3) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3676 [1899].
4) Vgl. Fischer u. Landsteiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2549 [1892].
5) Bertrand, Schmelzp. 174°, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1330 [1900].
6) Ruff u. Meußer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1365 [1901].

l-Erythrose.

Mol.-Gewicht 120.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_4H_8O_4.$$

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Darstellung: Wird aus dem Tetraacetate des l-Arabonsäurenitrils in Form des Triacetates gewonnen[1]). Entsteht ferner aus l-arabonsaurem Calcium[2]), das mit Ferriacetat und H_2O_2 oxydiert wird (s. bei d-Erythrose). l-Erythrose wird bei Elektrolyse von l-Arabonsäure gebildet[3]).

Nachweis: l-Erythrose reagiert mit α-Naphthol, auch mit Phloroglucin (undeutlich), jedoch nicht charakteristisch[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: l-Erythrose bildet einen farblosen Sirup von süßem Geschmack und wirkt stark reduzierend. Die Drehung ist $[\alpha]_{20}^{D} = +32,7°$ (Wohl)[1]) bzw. $[\alpha]_{20}^{D} = +21,5$ (Ruff und Meußer)[2]). Die Reduktion ergibt Anti-erythrit, die Oxydation mit Brom gibt l-Erythronsäure, mit HNO_3 Mesoweinsäure. Bei der Destillation mit HCl scheint Milchsäure[5]) zu entstehen.

Gärung: Ist nicht vorhanden.

Derivate: Triacetyl-l-erythrose $C_{10}H_{14}O_7 = CH_2(C_2H_3O)-CH(C_2H_3O)-CH(C_2H_3O)-COH$. Wird aus Tetraacetyl-l-arabonsäurenitril mit Ag_2O und wenig NH_3 dargestellt. Nadeln von schwach bitterem Geschmack. Schmelzp. 134°, löslich in heißem Wasser (und anderen Lösungsmitteln). Reduziert und erleidet mit Alkalien und verdünnten Säuren Zersetzung (Gelbfärbung).

l-Erythrose-imid $C_8H_{15}O_6N$.

$$\underbrace{CH_2-CHOH-CHOH-CH}_{O}-\underset{H}{\underset{|}{N}}-\underbrace{CH-CHOH-CHOH-CH_2}_{O}$$

Entsteht aus 2 Mol. l-Erythrose-diacetamid und NH_3. Weiße Schuppen. Schmelzp. 155°. Geschmack süß, reagiert alkalisch, leicht löslich in H_2O, reduziert Fehlingsche Lösung, zeigt Multirotation und zersetzt sich mit Alkalien unter NH_3-Entwicklung[1]).

l-Erythrose-diacetamid $C_8H_{16}N_2O_5$. Bildet sich aus Tetraacetyl-l-arabonsäure-nitril mit Ag_2O in 20proz. Ammoniaklösung. Die sich unter Cyansilberabscheidung bildende l-Erythrose bleibt mit dem entstehenden Acetamid vereinigt. Nadeln löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Schmelzp. 210°, Geschmack schwach süß. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -7,9°$.

l-Erythrose-benzylphenylhydrazon $C_{17}H_{20}N_2O_3 = CH_2OH-CH\cdot OH-CH\cdot OH-CH-N\langle^{C_6H_6}_{C_7H_7}$. Feine weiße Nadeln[2]). Schmelzp. 105°. Löslich in heißem Benzol. Die Drehung ist $[\alpha]_{20}^{D} = +32,8°$ (p = 5,318, Lösungsmittel 95proz. Alkohol).

l-Erythrose-phenylosazon $C_{16}H_{18}N_4O_2$. Gelbe Krystalle, löslich in H_2O und Benzol. Schmelzp. 164°. Optisch inaktiv; gleicht genau der d-Verbindung.

d, l-Erythrose.

Mol.-Gewicht 120.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_4H_8O_4.$$

Darstellung: Bildet sich beim Mischen von gleichen Teilen d- und l-Erythrose (aus einem Gemisch von gleichen Teilen d- und l-arabonsaurem Calcium über das Benzylphenylhydrazon nicht erhältlich)[2]). Es sind noch folgende anderen Darstellungsweisen bekannt:

---

[1]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3666 [1899].
[2]) Ruff u. Meußer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1366 [1901].
[3]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **7**, 527 [1907].
[4]) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 564 [1900].
[5]) Ellet u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 492 [1905].

Behandeln von Glykolaldehyd mit Alkalien[1][2][3]; Oxydation des Anti-erythrits durch HNO_3 oder durch H_2O_2 und Ferriacetat[4][5]; Oxydation des Anti-erythrits durch alkoholische Chinonlösung[6] und durch Br und Na_2CO_3[7], durch Einwirkung von Sonnenlicht und Uransalzen auf Erythrit[8], desgl. durch Elektrolyse von Erythrit[9].

Nachweis: d, l-Erythrose reagiert mit α-Naphthol und (undeutlich) mit Phloroglucin[7]. Eine genaue Farbenreaktion fehlt noch zurzeit.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Reduktion bildet sich d, l-Erythrit: bei der Oxydation entsteht d, l-Erythronsäure.

d, l-Erythrose-benzylphenylhydrazon $C_{17}H_{20}N_2O_3$. Ist nur durch Mischen der Komponenten erhaltbar (s. d.). Schmelzp. 83°[10]. Beim Impfen mit d- oder l-Form des Hydrazons tritt vollkommene Spaltung in die Antipoden ein.

d, l-Erythrose-phenylosazon $C_{10}H_{18}N_4O_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 164°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig. Optisch inaktiv.

l-Threose.

Mol.-Gewicht 120.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_4H_8O_4$.

```
      COH
       |
  OH — C — H
       |
   H — C — OH
       |
      CH2OH
```

Darstellung: Wird aus dem Tetraacetyl-l-xylonsäure-nitril und aus dem l-xylonsauren Calcium durch Oxydation mit H_2O_2 und Ferriacetat[11][12] dargestellt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nur als Sirup bekannt. Bei der Reduktion erhält man l-Erythrit[13]. Bei der Oxydation erhält man zuerst l-Threonsäure, dann l-Weinsäure[12].

Derivate: l-Threose-acetamid[13]. Farblose Prismen. Schmelzp. 166°, leicht löslich in kaltem H_2O, nicht in Äther. Mit verdünnter H_2SO_4 tritt Hydrolyse ein.

l-Threose-benzylphenylhydrazon $C_{17}H_{20}N_2O_3 = CH_2OH—CH \cdot OH—CH \cdot OH—CH = N—N\langle^{C_6H_5}_{C_7H_7}$. Nadeln. Schmelzp. 194,5°, ziemlich leicht löslich in Benzol[12].

l-Threose-phenylosazon $C_{16}H_{18}N_4O_2$. Entsteht aus den Komponenten bei 15° in 5 Stunden. Identisch mit d-Erythrose-phenylosazon.

d-Threose.

Mol.-Gewicht 120.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_4H_{10}O_4$.

```
      COH
       |
   H — C — OH
       |
  OH — C — H
       |
      CH2OH
```

[1] Fischer u. Landsteiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2549 [1892].
[2] Jackson, Proc. Chem. Soc. **15**, 238.
[3] Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2630 [1902].
[4] Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1090 [1887].
[5] Fenton u. Jackson, Journ. Chem. Soc. **75**, 1 [1899].
[6] Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1533 [1901].
[7] Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 564 [1900].
[8] Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 305 [1908].
[9] Neuberg, Biochem. Zeitschr. **17**, 270 [1909].
[10] Ruff u. Meußer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1366 [1901].
[11] Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1402 [1900].
[12] Ruff u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1370 [1901].
[13] Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1402 [1900]. — Maquenne u. Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1419 [1901].

Vorkommen: Findet sich in der Natur nicht vor.

Darstellung: Noch nicht dargestellt. Nur ihr Reduktionsprodukt, der d-Erythrit, ist bekannt (s. d.).

B. Ketosen.

d-Erythrulose.

Mol.-Gewicht 120.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_4H_8O_4.$$

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Vorkommen: Ein natürliches Vorkommen der Erythrulose ist nicht bekannt.

Darstellung: Entsteht vielleicht neben d-Erythrose bei der Oxydation von arabonsaurem Calcium mit H_2O_2 und Ferriacetat[1]). d-Erythrulose wird am besten durch Vergärung von Anti-erythrit durch Bacterium xylinum[2]) dargestellt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Löslich in H_2O, Alkohol. Der Sirup zeigt anfangs geringe, dann zunehmende Rechtsdrehung. Reduziert schon in der Kälte. Bei der Reduktion wird sowohl Anti-erythrit

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

als auch d-Erythrit

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

erhalten. Brom wirkt nicht oxydierend.

Gärung: Nicht vorhanden.

Derivate: **d-Erythrulose-natriumdisulfit.**

d-Erythrulosehydrazone. Dieselben sind bekannt, sehr löslich, aber noch nicht krystallisiert erhalten worden.

d-Erythrulose-osazone identisch mit d-Erythrosazonen.

d, l-Erythrulose.

Mol.-Gewicht 120.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_4H_8O_4.$$

Vorkommen: Kommt in der Natur nicht vor.

Darstellung: Entsteht bei Oxydation des Anti-erythrit mit Salpetersäure[3]) oder mit Br und Na_2CO_3 neben d, l-Erythrose[4]). Eine Lösung von 12,2 g Erythrit in 100 ccm H_2O_2 (3,4%) wird in eine konz. Lösung von Ferrosulfat eingetropft, dann wird mit $BaCO_3$ neutralisiert und im Vakuum bei 40° eingedampft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblicher Sirup, besitzt Reduktionsvermögen und gibt Reaktionen mit Resorcin und mit Methylphenylhydrazin.

[1]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3675 [1899].
[2]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1330 [1900].
[3]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1090 [1887].
[4]) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 564 [1900].

Derivate: **d, l-Erythrulose-methylphenylosazon** $C_{18}H_{22}N_4O_2$ [1]. Gelbe, etwas rötliche Nadeln. Schmelzp. 158—159° (im frischen Zustande). Beim Aufbewahren tritt Zersetzung ein. Leicht löslich in Benzol, Alkohol Pyridin und anderen organischen Solvenzien.

Methyltetrosen.

Methyltetrose.

Mol.-Gewicht 134.
Zusammensetzung: 44,78% C, 7,46% H, 47,76% O.

$$C_5H_{10}O_4.$$

```
  CHO
   |
 HCOH
   |
OHCH
   |
   CH · OH
   |
   CH3
```

Vorkommen: Kommt in der Natur nicht vor.

Darstellung: 1. Das Tetraacetat des Rhamnonsäure-nitrils wird mit ammoniakalischer Silberlösung behandelt und die entstandene Acetamidverbindung mit HCl verseift [2]. 2. Rhamnonsaures Calcium wird mit H_2O_2 und Ferriacetat oxydiert, dann das Benzylphenylhydrazon dargestellt und dieses mit Formaldehyd zerlegt [3].

Nachweis: Gibt als Aldose die Farbenreaktion mit diazobenzolsulfosaurem Natrium (Violettfärbung).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblicher Sirup, der über P_2O_5 zu einer weißen amorphen Masse wird. Drehung in Alkohol anfangs (c = 9,47) $[\alpha]_D^{20} = -30,5°$, nach 40 Stunden $[\alpha]_D^{20} = -16,35°$, in Wasser $[\alpha]_D^{20} = -5,1°$ (konstant). Bei der Oxydation mit Br erhält man Methyltetronsäure (s. d.), bei weiterer Oxydation mit HNO_3 d-Weinsäure.

Derivate: **Methyltetrose-äthylmercaptal** $C_{19}H_{20}O_8S_2$. Entsteht aus den Komponenten mit HCl. Schmelzp. 109°. Feine lange Nadeln, löslich in H_2O und verdünnter NaOH [3].

Methyltetrose-diacetamid $C_9H_{18}N_2O_5$ [2]. Schmelzp. 196—200° oder 201—205° (korr.). Farblose, süße Prismen, löslich in heißem H_2O, wenig in Alkohol. Reduziert nicht. Zerfällt leicht mit verdünnter HCl in die Komponenten.

Methyltetrose-benzylphenylhydrazon $C_{18}H_{22}O_3N_2$. Entsteht aus den Komponenten (als allmählich erstarrendes Öl). Mit Benzol gereinigt, bildet es weiße Nadeln. Schmelzp. 96—97°, löslich in Alkohol, Äther. Die Drehung ist (für c = 9,04) in Alkohol $[\alpha]_D^{20} = -6,5°$.

Methyltetrose-phenylosazon $C_{17}H_{20}N_4O_2$ [2]. Beim Kochen der Lösung der Komponenten (1¼ Stunde). Feine gelbe Nadeln. Schmelzp. 173—174°. Löslich in Alkohol, Benzol, Pyridin (aber stets mit dunkler Farbe), in Wasser und Äther wenig löslich.

Phenyltetrose.

Mol.-Gewicht 196.
Zusammensetzung: 61,23% C, 6,12% H, 32,65% O.

$$COH-(CHOH)_3-C_6H_5 = C_{10}H_{12}O_4.$$

Vorkommen: Kommt in der Natur nicht vor.

Darstellung: Entsteht beim Reduzieren von Phenyltrioxybuttersäurelacton mit Na-Amalgam in leicht saurer Lösung [4].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup, löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Reduziert Fehlingsche Lösung [4].

Derivate: **Phenyltetrosephenylhydrazon** $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Krystalle. Schmelzp. 159°. Wenig löslich in Wasser, löslicher in Äther und Benzin. Mit Säuren wird der Zucker zurückgebildet.

---

[1]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2627 [1902].
[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1381 [1896].
[3]) Ruff u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2362 [1902].
[4]) Fischer u. Stewart, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2555 [1892].

Digitoxose [Dimethyl-tetrose (?)].

Mol.-Gewicht 148.
Zusammensetzung: 48,65% C, 8,10% H, 43,25% O.

$$C_6H_{12}O_4.$$

Vorkommen: Als Digitoxin resp. Digitophyllin in den Digitalisarten[1]).
Darstellung: Aus dem Digitoxin

$$\underset{\text{Digitoxin}}{C_{34}H_{54}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Digitoxigenin}}{C_{22}H_{32}O_4} + 2\,\underset{\text{Digitoxose}}{C_6H_{12}O_4}\ ^{2)}.$$

Nachweis: Mit konz. H_2SO_4 und 1 proz. Eisensulfatlösung tritt Blaufärbung ein (nach 30 Minuten), die später in Blaugrün überschlägt; das Oxim gibt die Reaktion nicht[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Digitoxose ist eine Dimethyl-Tetrose. Man erhält sie aus kaltem Alkohol in Prismen. Schmelzp. 101°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +46°$. Sie ist löslich in H_2O, Alkohol, Äther. Bei der Oxydation mit H_2O_2 entsteht eine krystallisierte Säure von noch unbekannter Konstitution und Essigsäure (aus der Methylgruppe).

Derivate: Digitoxoseoxim $C_6H_{13}NO_4$. Glänzende Nadeln. Schmelzp. 102°. Löslich in H_2O, Alkohol. Das Oxim ist leicht zersetzlich[3]).

Digitoxose-carbonsäure. Bildet sich aus dem Cyanhydrin bei der Verseifung. Das Lacton $C_7H_{12}O_5$ erhält man aus Alkohol in Nadeln. Schmelzp. 158°. Ca-Salz: $(C_7H_{13}O_6)_2Ca$ bildet eine weiße Masse[3]).

Apiose, β-Oxymethyltetrose.

Mol.-Gewicht 150.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_5H_{10}O_5.$$

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ C(OH)\cdot CH_2OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Vorkommen: Ist im Glucosid Apiin der Petersilie enthalten.
Darstellung: Sie entsteht aus dem Apiin mittels starker Säuren

$$\underset{\text{Apiin}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Apiose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{d-Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Apigenin}}{C_{15}H_{10}O_5},$$

oder mit verdünnten Säuren

$$C_{26}H_{28}O_{14} + H_2O = \underset{\text{Apiose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Glucose-Apigenin}}{C_{21}H_{20}O_{10}}\ ^{4)}.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Apiose ist ein Sirup, der keine Drehung zeigt. Gärt nicht. Bei der Reduktion (mit JH und P) entsteht Isovaleriansäure. Bei der Oxydation entsteht Apionsäure $C_5H_{10}O_6$ (s. d.).

Derivate: Apiose-phenylosazon $C_{17}H_{20}O_3N_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 156°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Apiose-bromphenylosazon $C_{17}H_{18}Br_2O_3N_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 209—212°.

---

1) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2454 [1898]; Archiv d. Pharmazie **233**, 310 [1895]; **234**, 273, 481 [1896]; **237**, 458 [1899]. — Keller, Chem.-Ztg. **21**, Rep. 134 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, 1211. — Cloetta, Chem.-Ztg. **25**, Rep. 140 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, 1102. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3561 [1901].
2) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3561 [1901].
3) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2454 [1898]; **32**, 2206 [1899].
4) Vongerichten, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 121 [1901]; **321**, 71 [1902].

4. Pentosen.

A. Aldosen.

l-Arabinose.

Mol.-Gewicht 150.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_5H_{10}O_5$.

```
        COH
         |
   H — C — OH
         |
  OH — C — H
         |
  OH — C — H
         |
        CH₂OH
```

Vorkommen: Sie kommt in pathologischen Harnen vor[1]), doch ist nicht sicher ermittelt, ob es sich um l-Arabinose handelt. Araban ist die Gummiart, die l-Arabinose in großen Mengen liefert. Verschiedene Pentosane enthalten l-Arabinose vorgebildet, z. B. Arabiose, die direkt in 2 Mol. Arabinose zerfällt (s. u.), ferner Rübengummi[2]), das Gluco-Araban in der amerikanischen Kaffeenuß[3]). Auch Zuckerrohr soll Arabinose enthalten[4]). Ferner entsteht sie aus Pfirsichgummi, Myrrhengummi usw. In den Blättern von Adonis vernalis wurde l-Arabinose gefunden[5]). Das Glucosid aus Polycias liefert bei der Hydrolyse neben Glucose auch Arabinose[6]). Ebenso liefert das Glucosid Barbaolin l-Arabinose — vom Entdecker ursprünglich Aloinose genannt[7]).

Darstellung: Arabinsäure wird mit verdünnter H_2SO_4 digeriert, dann mit $BaCO_3$ neutralisiert, darauf werden zu dem eingedampften Sirup 3 Volumen Alkohol (90%) zugesetzt und filtriert; der Krystallbrei ist Arabinose[8]). — Die Hydrolyse der Rübenschnitzel mit verdünnter H_2SO_4 liefert 15% Arabinose[9]). — Wird Kirschgummi mit 3,75 proz. H_2SO_4 (1 : 2 T.) 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit dann mit $CaCO_3$ und $BaCO_3$ neutralisiert und mit Alkohol extrahiert, so erhält man reichlich l-Arabinose[10]). Aus anderen Rohmaterialien[11]) kann man auch l-Arabinose

---

[1]) Külz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **32**, 185 [1895]. — Reale u. Boveri, Chem.-Ztg. **19**, Rep. 220 [1895]. — Salkowski, Chem.-Ztg. **19**, 157 [1895]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 507 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 896 [1893]. — Bial u. Blumenthal, Chem.-Ztg. **25**, Rep. 177 [1901]. — Blumenthal, Chem Centralbl. **1895**, II 685. — Ekstein, Virchows Archiv **129**, 401. — Luzzatto, Chem. Centralbl. **1908**, II, 2027.

[2]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3564 [1890].

[3]) Stone u. Test, Amer. Chem. Journ. **15**, 660 [1893]; **17**, 196 [1894].

[4]) Besson, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **13**, 362 [1895]. — Maxwell, Deutsche Zuckerindustrie **20**, 1188 [1895].

[5]) Van Ekenstein u. Blanksma, Chem. Weekblad **4**, 743 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, 120.

[6]) Van der Haar, Archiv d. Pharmazie **247**, 213 [1909].

[7]) Léger, Soc. chem. de france, Lecture de Paris 27. April 1910; Chem.-Ztg. **34**, 588 [1910].

[8]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 58 [1868]: **6**, 612 [1873]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **23**, 288 [1873].

[9]) Allen u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 289 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 1033 [1890]. — Ullick, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **23**, 274 [1894]. — Marquardt u. Schulz, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **51**. 864 [1901].

[10]) Bauer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **36**, 751 [1886]; Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **30**, 367 [1884]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3029 [1886]. — 1 T. Gummi mit 8 T. 2 proz. H_2SO_4, 18 Stunden bei 100° usw. — Ruff u. Meußer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1364 [1901]. — Subaschow, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 270 [1896].

[11]) Tollens u. Browne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1464 [1902]. — Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **1902**, Heft 20, S. 477.

gewinnen, so z. B. aus Metaraban, letzteres aus Roggen oder Weizen[1]), aus Araban $C_5H_8O_4$ [2])[3]).

Nachweis der Arabinose: Am sichersten wird der Nachweis der Arabinose mittels des Diphenylhydrazons[4]) geführt; auch das Osazon ist charakteristisch[5]). Das Arabinoseosazon besitzt nämlich in Alkohollösung kein Drehungsvermögen (Unterschied von der Xylose). (Menge des Osazons aus 1 g Arabinose genau 0,27 g Osazon.) Orcinprobe (allgemeine Reaktion auf Pentosen!)[6]): man löst 1 g Orcin in 500 ccm 30proz. Salzsäure (mit oder ohne Eisenchlorid). Nur bei Gegenwart von Pentosen tritt beim Erhitzen von 5 ccm dieser Lösung mit Zusatz der zu untersuchenden Flüssigkeit eine Grünfärbung ein. In Alkohol gelöst, zeigt diese im Spektroskop einen charakteristischen Streifen zwischen C und D. Die Reaktion wird durch Zusatz von Eisenchlorid gesteigert, wenn man zu oben angegebener Mischung 20 ccm $FeCl_3$-Lösung setzt. Die Lösung zeigt dann nach dem Erhitzen 2 Spektralstreifen, einen im Rot und einen auf der Na-Linie[7]). Phloroglucinprobe: Auch diese Reaktion ist eine allgemeine Pentosenreaktion. Man stellt sie an durch Mischen von gleichen Teilen H_2O und HCl (1,19), dazu kommt ein kleiner Überschuß von Phloroglucin. Beim Erwärmen mit Arabinose tritt eine kirschrote Farbe auf; die Lösung zeigt einen Streifen zwischen D und E[8])[9])[10]). Arabinose gibt mit Naphthoresorcin + HCl erwärmt unter Zugabe von Alkohol eine grüne Fluorescenz und im Grün des Spektrums[11]) eine Bande.

Nachweis im Harn (auch für Xylose, s. diese): Zum Nachweis im Harn benutzt man die Orcinreaktion[12]); ferner die Prüfung auf Furol beim Destillieren mit HCl (Anilinacetat). Die Methode von Tollens läßt noch 0,05 % Arabinose mit Sicherheit erkennen[13]).

Bestimmung: Die Bestimmung der Arabinose geschieht mittels Fehlingscher (Ost-, Sachsescher) Lösung (s. bei Glucose).

Quantitative Abscheidung: Die quantitative Abscheidung kann als Diphenyl-hydrazon[14]) erfolgen (s. dieses), eine Methode, die auch zur Trennung der Arabinose von Pentosanen

---

[1]) Steiger u. Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3110 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 498 [1890].

[2]) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 386 [1892]. — Ullik, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **23**, 268 [1894].

[3]) Wroblewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2289 [1897]; **31**, 1128 [1898] (aus Malys Diastase). — Yoshimura, Chem. Centralbl. **1896**, 46 (Opuntiasarten).

[4]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 31 [1902].

[5]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 385 [1890]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 799 [1891].

[6]) Ihl, Chem.-Ztg. **9**, 231 [1885]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **17**, 304, 284 [1885]. — Tollens, Chem.-Ztg. **11**, 77 [1887]. — Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 564 [1900]. — Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 301 [1895]; Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, Heft 2, S. 34. — Reichl, Dinglers polytechn. Journ. **235**, 232 [1902]. — Reinitzer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 453 [1890]. — Bial, Chem.-Ztg. Rep. **26**, 92, 143 [1902]; Allgem. med. Centralztg. **71**, 231 [1902]. — Kraft, Chem. Centralbl. **1902**, II, 482. — Brat, Biochem. Centralbl. **1**, 197 [1902] (Reaktion ohne $FeCl_3$). — Neubauer, Monatshefte f. Chemie **24**, 460 [1903].

[7]) Lefèvre u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **57**, 1097 [1907]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4513 [1907].

[8]) Tollens u. Wheeler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3508 [1888]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 848 [1889]. — Allen u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 289 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 1025 [1890]. — Pinoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 766 [1905].

[9]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1202 [1896]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 404 [1896].

[10]) R. u. O. Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **106**, 323 [1906].

[11]) Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1783 [1908]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **58**, 521 [1908].

[12]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 507 [1899].

[13]) Jolles, Biochem. Zeitschr. **2**, 243 [1907]. — Sachs, Biochem. Zeitschr. **1**, 383 [1906]; **2**, 245 [1906]. — Bial, Biochem. Zeitschr. **3**, 323 [1907]; Deutsche med. Wochenschr. **28**, 253 [1902]; **29**, 477 [1903].

[14]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 31 [1902].

Verwendung findet[1]. Ferner wird die Bestimmung als Furol durch Destillation mit verdünnter H_2SO_4 viel benutzt[2]. Eine weitere Bestimmung gründet sich auf der Abscheidung als ein Hydrazon und der Bestimmung daraus als Furol[3]. Aus dem furolhaltigen Destillat kann das Furol als Furol-hydrazon[4], besser als Furol-phloroglucid[5])

$$\underset{\text{Furol}}{C_5H_4O_2} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3} = 2\,H_2O + \underset{\text{Furol-phloroglucid}}{C_{11}H_6O_3}\,,$$

endlich als Furol-Barbitursäure $C_4H_2OCH{=}C\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-NH}{CO-NH}CO$ abgeschieden werden. Dieses letztere Verfahren soll andere, Furol vortäuschende Substanzen ausschließen und daher manchmal den Vorzug verdienen[6].

Physiologische Eigenschaften: l-Arabinose wird nach Verabreichung an Kaninchen per os ziemlich weitgehend verbrannt, nur 14,49% erscheinen im Harn wieder[7]. Der Mensch und der Hund verwerten Arabinose schlechter. Frösche verwerten ca. 5 mg Arabinose[8]. — Die Arabinose wird sehr schnell resorbiert. Nach 10 Minuten ist schon Reduktion im Harne nachweisbar[9][10]. Ein Teil der eingeführten l-Arabinose erscheint als Glykogen in der Leber (Salkowski)[7]. — Injiziert wird l-Arabinose schlechter verwertet. Die letale Dosis ist 5 g auf 1 kg Körpergewicht[11]. Es wurden bei subcutaner Einspritzung 7,1%, bei intravenöser 25,2—28,6% wieder ausgeschieden[7]. Im Hunger assimilieren die Tiere l-Arabinose fast vollkommen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: l-Arabinose krystallisiert in Drusen kleiner Prismen (trimetrisches System $a:b:c = 0{,}6783:1:0{,}4463$; $\beta = 111°\,14'$)[12]. Schmelzp. 160°[13], löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther, wenig löslich in Alkohol. Verbrennungswärme (konstantes Volumen) für 1 g 3722 cal., für konstanten Druck 558,3 Cal., Bildungswärme 256,7 Cal.[14]. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +104{,}4°$ bzw. $+105{,}4°$[15]. Es besteht eine Ver-

[1] Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2243 [1900]; **34**, 1745 [1901].

[2] Stone, Günther u. Chalmot, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2150 [1888]; **23**, 1750 [1890]; **24**, 695 [1892]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1135 [1888]. — Kröber, Journ. f. Landwirtsch. **1900**, 355; **1901**, 7. — Grund, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 111 [1902].

[3] Votoček, Chem.-Ztg. **26**, 141 [1902]; Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **27**, 662 [1902].

[4] Chalmot u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3579 [1891]. — Flint, u. Tollens (verbessertes Verfahren), Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2912 [1892]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 430 [1894]; Landw. Versuchsstationen **42**, 381 [1894]. — Stanek, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **24**, 227 [1899].

[5] Councler, Chem.-Ztg. **18**, 966, 1617 [1894]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 24 [1895]. — Krüger u. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 40; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 21, 195 [1896]. — Komers u. Stift, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **26**, 627 [1897]. — Kröber, Chem. Centralbl. **1901**, 477; Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **30**, 162 [1901]. — Tollens, Rimbach u. Kröber, Zeitschr. f. angew. Chemie **1902**, 477.

[6] Jäger u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4440 [1902]; **36**, 1222 [1903].

[7] Salkowski, Chem. Centralbl. **1893**, 746. — Weiske, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 491 [1895]. — Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32** 393 [1901]. — Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 41 [1902].

[8] Sachs, Zeitschr. f. klin. Medizin **38**, 87 [1899].

[9] Bergell, Leydens Festschr. II, 401 [1902].

[10] Götze u. Pfeiffer, Landw. Versuchsstationen **47**, 59. — Pfeiffer, Landw. Versuchsstationen **49**, 97. — Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1209 [1896].

[11] Voit, Chem. Centralbl. **1897**, II, 867.

[12] Groth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 615 [1873].

[13] Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2238 [1884]. — Conrad u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2906 [1885].

[14] Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 286 [1885]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 31 [1888]; **10**, 410 [1892]. — Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892]. — Berthelot u. Matignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 11 [1890].

[15] Bauer, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **39**, 85, 1016 [1889]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3029 [1886]. — Wroblewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2289 [1897]. — Conrad u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2906 [1885]. — Browne u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1462 [1902]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3029 [1886].

änderlichkeit der Rotation, die von der Konzentration und der Temperatur bedingt ist[1]). Frisch bereitete Lösungen zeigen Multirotation (zurückzuführen auf eine β-Form der Arabinose)[2]). Ammoniak verhindert die Multirotation[3]). Erwärmt man l-Arabinose, so tritt bei 100° schon Zersetzung ein, die bei gesteigerter Temperaturerhöhung zur Bildung von **Furol** führt. Bei der Reduktion mit Na-Amalgam erhält man den zugehörigen Alkohol l-Arabit $C_5H_{12}O_5$ [4])[5]). Mit Brom erhält man die l-Arabonsäure $C_5H_{10}O_6$ (s. d.). Mit HNO_3 erhält man entweder l-Arabonsäure $CH_2OH—(CHOH)_3—COOH$ oder l-Trioxyglutarsäure (s. d.). Mit H_2O_2 + Fe-Salzen entsteht Arabinoson, bei höherer Temperatur entstehen auch Säuren (Glyoxylsäure)[6]). Gegen verdünnte Säuren ist Arabinose ziemlich beständig. Mit konz. Säuren (H_2SO_4 usw.) tritt Verkohlung, Bildung von Humusstoffen, Ameisensäure usw. ein. Gemäßigte Einwirkung der kalten H_2SO_4 liefert dextrinähnliche Körper[7]). Mit Alkalien (in größeren Mengen) wurde die Bildung von Säuren (Milchsäure) beobachtet[8]). Mit NH_3 und $Zn(OH)_2$ in einer geschlossenen Flasche im zerstreuten Tageslicht liefert l-Arabinose (nach 6 Monaten in größerer Menge) α-Methylimidazol[9]). Mit wenig Alkalien tritt Umlagerung ein, wahrscheinlich zu l-Ribose und einer Keto-Pentose[10]). Beim Kochen mit Fehlingscher Lösung entsteht CO_2 und $CH_2OH—COOH$. Beim Kochen mit $CuCO_3 + K_2CO_3$ entsteht Mesoxalsäure[11]). Bei der Oxydation mit $Cu(OH)_2$ und NaOH entsteht sehr wenig l-Ribonsäure neben viel l-Arabonsäure. Im ganzen entstehen aus 120 g l-Arabinose[12]): 3,46 g CO_2, 15,3 g Ameisensäure, 6,0 g Arabon-ribonsäurelacton, 38,0 g Glykolsäure, 35,9 g eines Gemisches von d-l-Erythronsäure, d-l-Glycerinsäure und d-l-Threonsäure. Mit l-Arabinose tritt Reduktion der ammoniakalischen Ag-Lösung (glänzender Silberspiegel), ebenso der Cu- und Hg-Lösungen ein.

Gärung: Der alkoholischen Gärung unterliegt die l-Arabinose nicht[13]). Schimmelpilze vergären auch nicht, dagegen bilden manche Spaltpilze Alkohol, Essigsäure, CO_2, H_2 usw.[14]). Auch die Zymase vergärt nicht[15]). Milchsäuregärung der l-Arabinose findet häufig statt[16]).

---

[1]) Großmann, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1905**, 1058.

[2]) Tanret, Bulletin de l'Assoc. des chimistes III, **15**, 195 [1897].

[3]) Schulze u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 49 [1892]. — Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas. **14**, 134 [1895].

[4]) Zit. nach Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1321 [1885]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **13**, 84 [1884].

[5]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1233 [1887].

[6]) Morrell u. Crofts, Proc. Chem. Soc. **19**, 55 [1902/03].

[7]) Hönig u. Schubert, Monatshefte f. Chemie **6**, 708 [1885]. — Ullik, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **23**, 268 [1894]. — Berthelot u. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **123**, 625 [1896]. — Tollens u. Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2150 [1888]. — Günther u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1751 [1890].

[8]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **46**, 669 [1896]. — Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 463 [1894]. — Katsuyama, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 669 [1902].

[9]) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 799 [1907]. — Inouye, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1890 [1907].

[10]) Lobry de Brun u. van Ekenstein, Recueil de travaux chim. des Pays-Bas **14**, 156, 203 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 909 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3078 [1895].

[11]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **46**, 669 [1896].

[12]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214 [1907].

[13]) Fischer u. Tierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031 [1894]. — Lindner, Chem. Centralbl. **1901**, 56, 404. — Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 58 [1868]; **6**, 612 [1873]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2238 [1884]. — Stone u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 257 [1888].

[14]) Frankland u. Mac Gregor, Chem. News **63**, 33 [1872]. — Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 478 [1900].

[15]) Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1090 [1898].

[16]) Tollens u. Schöne, Chem. Centralbl. **1901**, I, 1098. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1870 [1897]. — Grimbert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 698 [1895]. — Péré, Chem. Centralbl. **1898**, I, 518; Annales de l'Inst. Pasteur **12**, 63 [1898]. — Harden, Chem.-Ztg. **25**, 352 [1901]. — Laxa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **22**, 376 [1897]. — Henneberg, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **30**, 1065 [1901]. — Leichmann u. Bazarewski, Chem. Centralbl. **1900**, II, 56.

Der Buttersäuregärung unterliegt die l-Arabinose[1]) gleichfalls. Arabinose kann auch zu Arabonsäure vergären[2]). Unter den sonstigen Gärungserscheinungen ist die Oxalsäuregärung[3]) und die Bernsteinsäuregärung hervorzuheben[4]). Arabinose (2 proz. Lösung) liefert bei 4tägigem Aufenthalt im Brutofen eine Bakterienvegetation, die aus lauter ziemlich langen Stäbchen besteht[5]). Tierische Paratyphusbacillen verhalten sich gegen Arabinose anders wie menschliche Paratyphuskulturen[6]).

Derivate: l-Arabinose-tetranitrat $C_5H_6N_4O_{13} = C_5H_6(NO_2)_4O_5$. 1 g Arabinose wird bei 0° in 10 ccm HNO_3 (1,52) gelöst und tropfenweise 20 ccm H_2SO_4 (1,84) hinzugefügt[7]). Es bildet monokline, farblose Krystalle, Schmelzp. 85°, Zersetzungsp. 120° (unter Aufschäumen), und ist im Sonnenlicht zersetzlich. Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Aceton, konz. HNO_3. $[\alpha]_D^{20} = -101,3°$ (frisch bereitet); nach 20 Stunden $[\alpha]_D = -90°$ (c = 4,4).

l-Arabinose-tetraacetat $C_{12}H_{18}O_9 = C_5H_6(C_2H_3O)_4O_5$. Bildet sich aus Arabinose, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Bitteres, gelbliches Öl, welches bei —80° erstarrt und bei —8° schmilzt. Wird es aus Silbercarbonat und Acetochlorarabinose dargestellt, so bildet es lange Nadeln. Schmelzp. 80°; unlöslich in kaltem H_2O. Drehung im Alkohol $[\alpha]_D = +26,39°$. Reduziert Fehlingsche Lösung[8]).

Acetochlor-l-arabinose $C_{11}H_{15}O_7Cl = C_5H_6O_4Cl(C_2H_3O)_3$.

```
     CHCl
    
     CHO(C2H3O)
O
     CHO(C2H3O)
    
     CH
     |
     CH2O(C2H3O)
```

Wird durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Arabinose dargestellt[8]) [9]). Weiße Nadeln. Schmelzp. 149—152°, löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol Sehr schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{18}$ (in $CHCl_3$) = —224° 43′. Wirkt reduzierend.

l-Acetobrom-arabinose $C_{11}H_5O_7Br = C_5H_6O_4Br(C_2H_3O)_3$. Nadeln. Schmelzp. 137°. Lösungsmittel wie bei der Chlorverbindung. $[\alpha]_D^{18}$ (in $CHCl_3$) = —283° 30′. Wirkt reduzierend[8]).

l-Arabinose-benzoat. Amorphe flockige Masse, nicht einheitlicher Natur. Schmelzp. 68—69°. Löslich in Alkohol[8]).

l-Arabinosido-gluconsäure. Entsteht aus Arabinose- und d-Gluconsäure mittels HCl-Gas; noch nicht ganz rein erhalten[10]).

l-Arabinose-äthylmercaptal, vermutlich $C_9H_{20}O_4S_2$. Bildet sich aus Arabinose (1 T.) mit Äthylmercaptan (1 T.) in rauchender HCl. Krystalle. Schmelzp. 124—126°[11]). Leicht löslich in heißem Wasser.

l-Arabinose-amylmercaptal, vermutlich $C_5H_{10}O_4(SC_5H_{11})_2$. Entsteht aus salzsaurer Arabinoselösung mit Amylmercaptan und fällt aus der Lösung erst auf Wasserzusatz aus. Nadeln. Schmelzp. 132—134°. 0,2 g in 10 ccm abs. Alkohol zeigen im 1 dcm-Rohr die Drehung $[\alpha]_D = +0° 55'$[11])[12]).

---

1) Schattenfroh u. Graßberger, Chem. Centralbl. **1899**, II, 1060. — Grimbert, Chem.-Ztg. **17**, Rep. 169 [1893].
2) Henneberg, Chem. Centralbl. **1898**, I, 747.
3) Bannig u. Zopf, Chem.-Ztg. **26**, Rep. 142 [1902].
4) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 478 [1900]. — Bendix, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1136; Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 302.
5) Bokerny, Chem.-Ztg. **34**, 220 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1537.
6) Schern, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt **33**, 387 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 672.
7) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].
8) Stone, Amer. Chem. Journ. **15**, 653 [1893]. — Chavanne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 661 [1902].
9) Ryan u. Mills, Journ. Chem. Soc. **79**, 704 [1901].
10) Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2485 [1894].
11) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 677 [1894].
12) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2243 [1900].

l-Arabinose-äthylenmercaptal $C_5H_{10}O_4 \cdot C_2H_4S_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von 1 T. Arabinose + 0,55 T. Mercaptan in HCl (spez. Gew. 1,19). Nadeln. Schmelzp. 154°. Löslich in heißem Alkohol[1]).

l-Arabinose-trimethylenmercaptal $C_5H_{10}O_4 \cdot C_3H_6S_2$. Darstellung wie Arabinose-Äthylenmercaptal. Bitterer Geschmack. Lange Nadeln. Schmelzp. 150°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

l-Arabinose-benzylmercaptan $C_5H_{10}O_4 \cdot (S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht aus 1 T. Arabinose und 1 T. Mercaptal (in salzsaurer Lösung). Schmelzp. 144°. Lange Nadeln. Löslich in Alkohol[1]).

Diformal-methylen-l-arabinosid $C_7H_{10}O_5$

```
        HC—O\
             >CH2
        HC—O/
O<       |
        HC—O
         |
         CH       CH2
         |
       H2C—O
```

Entsteht, wenn Arabinose mit Trioxymethylen zusammengeschmolzen, dann in eiskalte konz. H_2SO_4 eingetragen und mit $CHCl_3$ ausgezogen[2]) wird. Weißer Sirup. Leicht löslich in Chloroform und Methylalkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -16°$ in Methylalkohol (c = 2). Reduziert nicht.

Dibenzal-l-arabinose $C_{19}H_{18}O_5$. Krystalle. Schmelzp. 154°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +27°$ (Methylalkohol); mit H_2SO_4 entsteht Hydrolyse[3]). Löslich in Äther, Chloroform, Methyl-, Äthyl-Alkohol, wenig löslich in Wasser.

```
        HC—O\
             \C7H6
        HC—O
O        |
        HC—O
         |
         CH      >C7H6
         |
       H2C—O
```

l-Arabino-chloralose $C_7H_9O_5Cl_3$. Vielleicht gleich

```
 O                 CH - CCl3
 |                 |
CHOH — CH — CH — C(OH) — CH2OH .
           O
```

Existiert in 2 Formen. α- und β-Form. Entsteht aus Arabinose, wasserfreiem Chloral und wenig HCl beim Erhitzen auf 100°. α-Arabino-chloralose, in H_2O löslich, Schmelzp. 124°, gibt ein Dibenzoat vom Schmelzp. 138°. β-Arabino-chloralose bildet Krystalle vom Schmelzp. 183°, wenig löslich in H_2O und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Äther. Die Drehung ist $[\alpha]_D$ (Wasser) = −23,2°. Das Dibenzoat hat den Schmelzp. 92°. Das Triacetat Schmelzp. 138°. β-Chloralose wirkt erregend auf das Rückenmark, hypnotisierend auf die Gehirnzentren[4]).

l-Arabinose-bromalose $C_7H_9O_5Br_3$. Darstellung s. o. Krystalle. Schmelzp. 209°. Schwer löslich in Alkohol[5]), sonst gar nicht löslich.

[1]) Lawrence, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 548 [1896]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **36**, 135 [1896].

[2]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 159 [1903].

[3]) Van Ekenstein, Akad. d. Wissensch. Amsterdam **1903**, 658. — Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 153 [1906].

[4]) Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 153 [1895]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **14**, 227 [1895]; [3] **15**, 626 [1896].

[5]) Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 1127 [1896].

l-Arabinose-di-aceton $C_{11}H_{18}O_5$. Entsteht aus Arabinose (1 T.) und Aceton (20 T.) mit Salzsäuregas (0,5%) beim Schütteln. Nadeln. Schmelzp. 41,5—43°. Es besitzt vielleicht die Formel

```
CH3—C—CH3                 CH3—C—CH3
      ╲                      ╱
O      O              O          O
|      |              |          |
CH2   CH—CH           CH         CH,

                O
```

ist flüchtig und destilliert mit H_2O-Dampf. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +5,4°$ (für c = 2,4). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Weniger in heißem als in kaltem Wasser löslich. Wird durch Kochen mit sehr wenig verdünnter HCl zerlegt[1]).

l-Arabinose-resorcin $C_{11}H_{14}O_6$. Bildet sich aus 1 Mol. Arabinose und 1 Mol. Resorcin in 6 T. H_2O unter Einleiten von HCl bei 10°. Nach halbtägigem Stehen wird der entstandene Niederschlag mit Alkohol und Äther gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Darauf findet ein nochmaliges Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol statt. Farbloses, lockeres Pulver, löslich in Wasser. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Schmelzp. 275° (unter Verkohlung). Durch Säuren wird eine langsame Hydrolyse bewirkt. — Die Verbindung gibt viele Farbenreaktionen des Resorcins (z. B. mit $FeCl_3$ Blauviolettfärbung, mit Brom ein Bromderivat, mit Diazobenzolsulfosäure einen roten, löslichen Farbstoff). Mit Fehlingscher Lösung tritt rotviolette Färbung ein[2]).

l-Arabinose-brenzcatechin $C_{11}H_{14}O_6$. Ähnlich der Resorcinverbindung. Pulver, gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, gar nicht in Äther.

l-Arabinose-phloroglucin $C_{11}H_{12}O_6$. Bildet sich aus 5,4 g Arabinose + 6 g Phloroglucin in H_2O unter Einleiten von HCl. $C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_3 = 2\,H_2O + C_{11}H_{12}O_6$, s. a. Xylose-Phloroglucin[3]).

l-Arabinose-pyrogallol $C_{11}H_{14}O_7$. Bildet sich beim Verreiben der Bestandteile mit Methylalkohol. Nicht krystallinisches Pulver. Schmelzp. 240°. Löslich in Wasser, gibt mit $FeSO_4$ blaue Farbe[4]). Leicht löslich in Wasser, wenig oder gar nicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

l-Arabinamin $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2NH_2 = C_5H_{13}O_4N$. Entsteht durch Reduktion des Arabinoseoxims $C_5H_{10}O_4NOH$ mit Na-Amalgam. Weiße Krystalle. Schmelzp. 99°. Schwach süßer Geschmack. Löslich in H_2O und C_2H_5OH. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -4,58°$ (c = 5). — Starke Base. Salzbildung tritt mit HCl, HJ, H_2PtCl_6, $C_2H_4O_2$ usw.[5]) ein. — $C_5H_{13}O_4N \cdot HCl$. Blättchen. Schmelzp. 138°. — $C_5H_{13}O_4N \cdot JH$. Blättchen. Schmelzp. 190°. — $(C_5H_{13}NO_4)_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln. — $(C_5H_{13}O_4N)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Prismen. Schmelzp. 140°. — $(C_5H_{13}O_4N)_2 \cdot C_2O_2$. Blätter. Schmelzp. 217°. — $C_5H_{13}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 145°.

Benzal-l-arabinamin $C_{12}H_{17}O_4N = C_5H_{11}O_4N = CHC_6H_5$. Weiße Blätter. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp. 161°.

Acetylaceton-l-arabinamin $C_{10}H_{19}O_5N = C_5H_{11}O_4N = C(CH_3)CH_2COCH_3$. Nadeln. Schmelzp. 160°. Löslich in H_2O und C_2H_5OH.

l-Arabinaminureid $C_6H_{14}O_2N_2 = C_5H_{11}O_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. Schmelzp. 153°. Leicht löslich in H_2O, schwer in Alkohol.

l-Arabinamin-phenylureid. Nadeln. Schmelzp. 179°. Löslich in C_2H_5OH, schwer in Wasser.

l-Arabinosimin $C_5H_{11}O_4N = CH_2OH \cdot (CH \cdot OH)_2CH\overset{NH}{\diagup\diagdown}CHOH$. Entsteht aus Arabinose in methylalkoholischem Ammoniak beim Versetzen mit Äther. Weiße Nadeln.

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1163 [1895]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **45**, 531 [1895].
[2]) Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1355 [1894].
[3]) Councler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 27 [1895].
[4]) Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1361 [1894].
[5]) Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1079 [1898].

Schmelzp. 124° (Zersetzung). Leicht löslich in H_2O. Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +83°$ ($c = 10$) [1]. Beim Kochen mit Säuren Zersetzung unter NH_3-Entwicklung.

l-Arabinose-aldazin

$$C_{10}H_{20}N_2O_8 = 2\,C_5H_{10}O_5 + \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} = 2\,H_2O + \begin{matrix} N = CH-(CHOH)_3-CH_2OH \\ N = CH-(CHOH)_3-CH_2OH \end{matrix}$$

Entsteht nach der Gleichung aus 2 Mol. Zucker + 1 Mol. Hydrazin, wenn das Gemisch mit trocknem Methylalkohol erwärmt wird: dann gibt man die erkaltete Flüssigkeit in ein Gemisch von Äther-Aceton. — Weißes hygroskopisches Pulver. Löslich in H_2O, CH_3OH. Zerfällt mit verdünnten Säuren, sonst beständig [2].

l-Arabinose-oxim $C_5H_{10}O_4{-}NOH$. Bildet sich aus $C_5H_{10}O_5 + NH_2OH = H_2O + C_5H_{10}O_4NOH$ durch Erwärmen in alkoholischer Lösung. Farblose Blättchen (aus CH_3OH). Schmelzp. 138—139°. Löslich in H_2O, heißem C_2H_5OH, schwer löslich in CH_3OH. Die Lösung zeigt Multirotation. Die konstante Drehung ist $[\alpha]_D = +13{,}31°$ ($c = 8{,}182$). Die Reduktion gibt Arabinamin [3].

l-Arabinose-ureide. [4] Solche Verbindungen entstehen aus Arabinose und Harnstoff, resp. dessen substituierten Derivaten beim Zusammenschmelzen. Die nähere Charakterisierung fehlt noch.

l-Arabinose-tetraphenylurethan $C_{33}H_{30}O_9N_4 = C_5H_6O_5(CONHC_6H_5)_4$. Weißes Pulver. Schmelzp. 250—255°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol [5].

l-Arabinose-semicarbazon $C_6H_{13}O_5N_3$. Bildet sich aus den Komponenten beim Schmelzen oder beim Erhitzen von je 1 Mol. in Alkohol (95%)

$$C_5H_{10}O_5 + CO\langle\begin{matrix} NHNH_2 \\ NH_2 \end{matrix} = H_2O + CO\langle\begin{matrix} NHN : C_5H_{10}O_4 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Feine Nadeln. Schmelzp. 164° [6], 190° [7]. Löslich in H_2O, wenig löslich in Methylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform [6]. Die Drehung ist $[\alpha]_D = 23{,}8°$ (nach 24 Stunden) [7].

l-Arabinose-thiosemicarbazon $C_6H_{13}O_4N_3S = C_5H_{10}O_4 = N \cdot NH \cdot CSNH_2$. Entsteht aus den Komponenten durch Kochen in wässerig-alkoholischer Lösung. Weißes Pulver. Löslich in H_2O [8]. Liefert keine beständige Ag-Verbindung.

l-Arabinose-amidoguanidin $C_6H_{14}N_4O_4$ bzw. $CH_2OH(CHOH)_3CH = N \cdot NHC\langle\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}$. Entsteht beim Kochen der Komponenten in wenig Alkohol. Nädelchen. Schmelzp. 125°. Löslich in H_2O [9]. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

l-Diarabinosebenzidid $C_{22}H_{28}O_8N_2$. Leichtes, gelbliches Pulver. Schmelzp. ca. 86° (unscharf) [10].

l-Arabinose-anilid $C_5H_{10}O_4 \cdot (C_6H_5N)$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp. 103,5—106° (Zersetzung) [11].

Ditoluil-l-arabinose $C_{21}H_{22}O_5$. Entsteht aus 4 g Arabinose, 6 g Toluilaldehyd + 5 g P_2O_5 nach 4 Tagen. Schmelzp. 164°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +2{,}9°$ (in 0,4 proz. $CHCl_3$-Lösung). Löslich in $CHCl_3$, wenig löslich in Wasser, Methylalkohol. Mit H_2SO_4 tritt Spaltung ein [12].

---

[1] Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 134 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3082 [1895].

[2] Davidis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2308 [1896].

[3] Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 730 [1893]; **32**, 3667 [1899]. — Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1573 [1898].

[4] Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 398 [1900]; **22**, 31 [1903].

[5] Maquenne u. Goodwin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 633 [1904].

[6] W. Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **47**, 604 [1897].

[7] Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. III, **31**, 1075 [1904].

[8] Neuberg u. Neimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2049 [1902].

[9] Radenhausen, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 768 [1894].

[10] O. Adler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1742 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 29.

[11] Herrmann, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **37**, 119 [1904].

[12] Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 153 [1906].

Trimethyl-l-arabinose $C_5H_2O_2(OCH_3)_3$. Bildet sich aus Trimethyl-α-methylarabinosid mit 8 proz. HCl bei 70—100°. Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Birotative Drehung $[\alpha]_D^{20}$ anfangs +98,69°, zuletzt +102,68 (c = 7,528)[1]).

l-Arabinose-phenylhydrazon $C_{11}H_{16}N_2O_4$ bzw. $CH_2OH—(CHOH)_3—CH = N = NHC_6H_5$. Bildet sich aus den Komponenten (1 T. Arabinose, 2 T. Phenylhydrazin) durch Erwärmen (20 Minuten) auf 100°. Weiße Krystalle. Schmelzp. 151—153°. Leicht löslich in H_2O, verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol. Die Drehung ist $[\alpha]_D$ = +2,5° (in 80 proz. Alkohol)[2]).

l-Arabinose-p-bromphenylhydrazon $C_{11}H_{15}BrN_2O_4$. Entsteht aus Arabinose (5 g in 50 T. H_2O) und dem Hydrazin (6 g in 80 T. H_2O) und 20 T. Essigsäure. Kugelige Aggregate feiner Nadeln. Schmelzp. 162° (Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in 50 proz. Alkohol. Starke HCl spaltet in die Komponenten. Das Bromphenylhydrazon ist eine charakteristische Verbindung[3]) für die Arabinose.

l-Arabinose-p-nitrophenylhydrazon $C_{11}H_{15}O_6H_3$. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp. 181—182°. Wenig löslich in Alkohol[4])[5]).

l-Arabinose-m-nitrophenylhydrazon $C_{11}H_{15}O_6H_3$. Rotgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 179—180°. Wenig löslich in Alkohol[5]).

l-Arabinose-o-nitrophenylhydrazon $C_{11}H_{15}O_6H_3$. Rotgelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 180°. Wenig löslich in Alkohol[5]).

l-Arabinose-methylphenylhydrazon. Scheidet sich aus den Komponenten in Eisessig ab. Weiße Krystalle. Schmelzp. 161°[6]) oder 164°[7]). Die Drehung in Alkohol ist $[\alpha]_D$ = +4,30° (c = 0,5); in Eisessig $[\alpha]_D$ = —21,8°. Die Darstellung direkt aus Alkohol ohne Eisessig gelingt leichter. Nicht löslich in Äther, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Pyridin[6]).

l-Arabinose-äthylphenylhydrazon. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 153°. Wenig löslich in H_2O, C_2H_5OH. Die Drehung in Eisessig ist $[\alpha]_D$ = —24,6°[8]).

l-Arabinose-amylphenylhydrazon. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 120°. Löslich in CH_3OH. Die Drehung in Eisessig ist $[\alpha]_D$ = +2,8°[8]). In Methylalkohol ist keine Drehung vorhanden.

l-Arabinose-d-amylphenylhydrazon $C_{16}H_{26}O_5H_2$. Bildet sich aus den Komponenten in wässerig alkoholischer Lösung. Weiße Nadeln. Schmelzp. 127°. Löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser. Drehung = 0,2% Glucose (0,2 g in Pyridin-Alkohol)[9]).

l-Arabinose-allylphenylhydrazon. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 145°. Leicht löslich in CH_3OH, wenig löslich in Wasser und Alkohol. Die Drehung in Eisessig ist $[\alpha]_D$ = —2,4°. In Methylalkohol ist keine Drehung vorhanden.

l-Arabinose-benzylphenylhydrazon. Weiße Nadeln. Schmelzp. 170°. Löslich (etwas) in CH_3OH. Die Drehung in Methylalkohol ist $[\alpha]_D$ = —12,1°, in Eisessig $[\alpha]_D$ = —14,6°[10]).

l-Arabinose-diphenylhydrazon $C_{17}H_{20}O_4N_2$. Bildet sich aus den Komponenten; fällt quantitativ schnell in der Wärme (15 Minuten), langsamer in der Kälte (24 Stunden) aus[7]).

[1]) Purdie u. Rose, Proc. Chem. Soc. **22**, 201 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 204 [1906].
[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 821 [1887]. — Chavanne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 661 [1902]. — Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 392 [1902]. — Herzfeld u. Holle, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **14**, 376 [1896].
[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4214 [1891]; **27**, 2490 [1894].
[4]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 434 [1903].
[5]) Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3665 [1908].
[6]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 97, 226 [1896]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 672, 873 [1896]. — Ruff u. Ollendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3234 [1899]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 963 [1902]; **32**, 3224 [1899]. — Müther u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **54**, 72 [1904]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 311 [1904].
[7]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2254 [1900]; **37**, 4616 [1904]. — Votoček u. Vondraček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1093 [1904].
[8]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 97, 226 [1896]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 672, 873 [1896].
[9]) Neuberg u. Federer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 868 [1905].
[10]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 97, 227. — Ruff u. Ollendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3234 [1899]. — Brown u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1461 [1902].

Weiße Nadeln. Schmelzp. 204—205° [1]) (Tollens und Muther)[2]), 204° (Votoček), und bei schnellem Erhitzen 216—218° (Neuberg). Drehung[1]) in Pyridin (0,2 g Hydrazon + 4 ccm Pyridin + 6 ccm abs. Alkohol) $[\alpha]_D = +0° 42'$. Zur Abscheidung der l-Arabinose sehr geeignet.

l-Arabinose-β-naphthylhydrazon. Braune Nadeln. Schmelzp. 141°. Löslich in CH_3OH. Die Drehung in Alkohol ist $[\alpha]_D = +22,5°$, in Eisessig $[\alpha]_D = +7°$ [3]). Nach anderen Angaben weiße Nadeln. Schmelzp. 176—177° [4]).

l-Arabinose-nitrobenzoylhydrazon $C_{12}H_{15}O_7N_3CH_2OH$, $(CHOH)_3CH = N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)$. Entsteht aus je 1 Mol. der Komponenten durch Erhitzen am Rückflußkühler. Weiße Tafeln. Schmelzp. 178°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther[5]).

l-Arabinose-hydrazonobiphenyl $C_{17}H_{20}O_4N_2 = C_5H_{10}O_4 = N—NH \cdot C_{12}H_9$. Bildet sich aus p-Hydrazonobiphenyl (in verdünnter Essigsäure) und konz. Arabinoselösung. Aus Weingeist umkrystallisiert erhält man feine farblose Krystalle. Schmelzp. 138—140°. In Wasser wenig löslich[6]).

l-Arabinose-benzhydrazid $C_{12}H_{16}N_2O_5$. Bildet sich aus je 1 Mol. Arabinose und Benzoesäurehydrazid in Alkohol (20—25 T.), oder auch beim Stehenlassen der wässerigen Lösung. Weiße, glänzende Blättchen. Schmelzp. 184° (Subaschow)[7]), 212° (Davidis)[8]). Löslich in Alkohol, heißem Wasser (Zersetzung).

l-Arabinose-p-brombenzhydrazon. Entsteht aus den Komponenten. Weiße Nadeln. Schmelzp. 215—216°. Wenig löslich, auch in Pyridin nur schwer löslich[9]).

l-Arabinose-p-chlorbenzhydrazon s. oben. Schmelzp. 203°. Leicht zersetzlich[9]).

l-Arabinose-β-naphthylsulfohydrazon. Zersetzungsp. 175°. Unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol. Durch Benzaldehyd wird es in die Komponenten gespalten.

l-Arabinose-phenylosazon $C_{17}H_{20}N_4O_3$. Es bildet sich nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + 2 C_6H_5NH—NH_2 = 2 H_2O + 2 H + CH_2OH—(CHOH)_2—C = (N_2HC_6H_5)—CH(N_2HC_6H_5)$. Es wird dargestellt aus 1 T. Arabinose + 2 T. salzsaurem Phenylhydrazin + 3 T. Natriumacetat und 20 T. Wasser, wenn sie 1 Stunde lang im Wasserbad erhitzt werden. Umkrystallisieren aus Wasser oder Aceton. Schmelzp. (rasch erhitzt) 160°. Unlöslich in kaltem H_2O, Äther, Benzol, Ligroin, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Pyridin. Die Drehung in Pyridin-Alkohol (0,2 g Osazon, 4 ccm Pyridin, 6 ccm abs. Alkohol) beträgt $[\alpha]_D = +1° 10'$. In alkoholischer Lösung (4%) ist Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +18,9°$ vorhanden (rasch verschwindend). In Alkali ist das Osazon unlöslich. Mit konz. HCl tritt Spaltung in Phenylhydrazin und Arabinoson $CH_2OH—(CHOH)_2CO—COH$, das schwach rechts dreht, ein[10]).

l-Arabinose-p-bromphenylosazon $C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Entsteht aus den Komponenten beim zweistündigen Erwärmen in essigsaurer Lösung. Bildet sich auch aus dem Arabinose-bromphenylhydrazon mit p-Bromphenylhydrazinacetat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Platten

---

[1]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2254 [1900]; **37**, 4616 [1904]. — Votoček u. Vondraček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3854 [1904].

[2]) Müther u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **54**, 72 [1904]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 311 [1904]. — Tollens u. Maurenbrecher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 500 [1905].

[3]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3082 [1902].

[4]) Hilger u. Rothenfusser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1841 [1902]. — Hilger u. Rothenfusser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4444 [1902]. — Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3198 [1903].

[5]) Radenhausen, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 768 [1894].

[6]) Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3105 [1894].

[7]) Subaschow, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 270 [1896].

[8]) Davidis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2310 [1896].

[9]) Kahl, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **54**, 1091 [1904]. — Kendall u. Sherman, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1451.

[10]) Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **13**, 86 [1884]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 339 [1887]. — Wheeler u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 856 [1889]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 821 [1887]; **21**, 987 [1888]; **22**, 87 [1889]; **23**, 370 [1890]; **24**, 1840 [1891]. — Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 917 [1889]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3384 [1899]. — Allen u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 1025 [1890]. — Bauer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 112 [1891]. — Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 402 [1891]. — Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3141 [1902].

(aus Pyridin). Schmelzp. 196—200° [1]), 171° [2]) (Sinterung bei 185°). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton usw., Pyridin. Die Drehung (in Pyridin-Alkohol) ist $[\alpha]_D = +0° 28'$.

l-Arabino-o-diamidobenzol $C_{11}H_{14}N_2O_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} C_5H_8O_4$. Entsteht aus 2 Mol. Arabinose + 1 Mol. Diamidobenzol in wässeriger Lösung. Weiße Nadeln (bitterer Geschmack). Schmelzp. 235°. Dreht rechts. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol wenig löslich, in Äther gar nicht. Gegen Säuren und Alkali ist sie beständig. Sie bildet ein HCl- und ein HBr-Salz.

l-Arabino-m-p-diamidotoluol $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_6H_3(CH_3) \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} C_5H_8O_4$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 238°.

l-Arabino-γ-diamidobenzoesäure $C_{13}H_{16}N_2O_6 = COOH \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} C_6H_8O_4 + 2 H_2O$. Darstellung wie oben. Nadeln. Schmelzp. 235°. Sie ist wenig löslich in Alkohol, Wasser und besitzt kein Reduktionsvermögen. Sie zeigt Rechtsdrehung. Reaktion schwach sauer. Das Ba-Salz ist eine amorphe Masse, das Ag-Salz ist löslich in Ammoniak [3]).

l-Arabinose-cyanhydrin. Diese Verbindung selbst ist nicht bekannt, nur die isomere l-Mannonsäure und l-Gluconsäure sind erhältlich (s. diese) [4]).

l-Arabinosate. Von solchen sind $(C_5H_{10}O_5)_2BaO$ und $(C_5H_{10}O_5)_2SrO$ bekannt. Sie entstehen beim Eingießen von kalter Arabinoselösung und Baryt- resp. Strontianlösung in 96 proz. Alkohol [5]). Weiße zersetzliche Massen.

d-Arabinose.

Mol.-Gewicht 150.

Zusammensetzung: 40% C, 6.61% H, 53,33% O.

$$C_5H_{10}O_5.$$

```
      CHO
       |
  OH—C—H
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
     CH2OH
```

Vorkommen: d-Arabinose soll in den getrockneten Rübenschnitzeln als Ca-Verbindung vorkommen [6]). Nach E. Léger findet sie sich im Glucosid Barbaloin [7]).

Darstellung: Die Darstellung der d-Arabinose geschah zuerst durch Abbau aus Traubenzucker [8]) über das Oxim. Bessere Ausbeuten erhält man durch Oxydation der d-Gluconsäure entweder mit Brom und $PbCO_3$ und namentlich mit H_2O_2 und basischem Ferriacetat [9]) $C_6H_{12}O_7 + O = CO_2 + H_2O + C_5H_{10}O_5$. Eine andere Darstellung geht von dem Pentaacetylgluconsäurenitril aus, das über die Diacetamidverbindung (dargestellt durch Hinzufügen von Ag_2O und NH_3) nach der Hydrolyse und Neutralisation über das Hydrazon und nach dessen Zerlegung mittels Benzaldehyd oder Formaldehyd zur d-Arabinose führt [10]). Neuerlich wurde d-Arabinose auch aus d-Gluconsäure mittels Elektrolyse dargestellt [11]). Aus d,l-Arabinose

[1]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3384 [1900].
[2]) Morrel u. Crofts, Proc. Chem. Soc. **19**, 208 [1903].
[3]) Grieß u. Harrow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3111 [1887]. — Schilling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 905 [1901] (letzterer bezweifelt die Konstitutionsformel).
[4]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3029 [1886]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2134, 2623 [1890]. — Fischer u. Leuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3787 [1902].
[5]) Suleiman Bey, Chem.-Ztg. **24**, Rep. 55 [1900].
[6]) Wilhelmj, Die deutsche Zuckerindustrie **1909**, 895; Chem. Centralbl. **1909**, **II**, 1667.
[7]) E. Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 983, 1695 [1910].
[8]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 730 [1893].
[9]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1573 [1898]; **32**, 550 [1899]; **33**, 1799 [1900]; **35**, 2360 [1902].
[10]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 31 [1902].
[11]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **7**, 527 [1907].

kann man d-Arabinose als Menthylhydrazonverbindung abscheiden[1]), besser als d-Amylphenylhydrazon[2]). Entsteht beim Kochen von d-Mercurigluconat[3]).

Bestimmung und Reaktionen s. l-Arabinose.

Physiologische Eigenschaften: d-Arabinose wird im Organismus des Kaninchens schwerer angegriffen als die l-Verbindung. Das normale Tier scheidet nach Einführung per os 39,07%, das kohlehydratfreie 31,18% wieder aus. Auch nach subcutaner Einfuhr wird die l-Arabinose leichter verbrannt als die d-Verbindung[4]). (Vgl. auch den Abschnitt von Magnus-Levy in Oppenheimers Handbuch der Biochemie Bd. 4, S. 401. 1910.)

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, rhombische Prismen. a : b : c = 0,6783 : 1 : 0,4436. Schmelzp. (Wohl) 160° [5]), (Ruff aus 95proz. Alkohol) 158,5—159,5° [6]). Süßer Geschmack. In H_2O zeigt d-Arabinose Multirotation; die konstante Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -105°$ (c = 9,4524). Bei der Reduktion erhält man d Arabit $C_5H_{12}O_5$ (s. diesen). Bei der Oxydation mit Brom liefert sie d-Arabonsäure (s. diese). Bei Oxydation mit HNO_3 wird d-Trioxyglutarsäure (s. diese) gebildet. — Bei der Destillation mit Säuren tritt Furol auf, mit Alkalien entsteht Gelbfärbung. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme stark reduziert.

Gärung: d-Arabinose gärt nicht.

Derivate: d-Arabinosimin $C_5H_{11}O_4N$. Entstehung und Eigenschaften s. bei der l-Verbindung [7]).

d-Arabinose-oxim $C_5H_{11}O_5N$. Farblose Blätter. Schmelzp. 138—139°. Löslich in heißem Äthyl-, Methyl-Alkohol. Das Oxim zeigt Multirotation, die konstante Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -13,23°$ (c = 8,234)[8]).

d-Arabinose-diacetamid $C_9H_{17}O_6N_2 = CH_2OH(CHOH)_3CH = (NHC_2H_3O)_2$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 187°. Löslich in H_2O, nicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, zum Teil löslich in Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -9,5°$. Die Verbindung reduziert nicht direkt, sondern erst nach Spaltung mit Säuren.

d-Arabinose-bromphenylhydrazon $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = C_5H_{10}O_4(N_2HC_6H_4Br)$. Bildet sich aus den Komponenten schon in der Kälte. Nadeln. Schmelzp. 163°. Löslich in Alkohol, wenig löslich in H_2O [8]).

d-Arabinose-benzylphenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2O_4$. Krystallisiert direkt aus den Komponenten in Alkohol (75%). Schmelzp. 179°. Wenig löslich in H_2O und Alkohol. Die Drehung (Methylalkohol) ist $[\alpha]_D = +14,6°$ (p = 0,5475) [9]).

d-Arabinose-diphenylhydrazon. Bildet sich aus den Komponenten in alkoholischer Lösung. Schmelzp. 198°. Wird sehr leicht durch Formaldehyd gespalten. Schwer löslich in H_2O, löslich in Pyridin, weniger in Alkohol[4]).

d-Arabinose-d-amylphenylhydrazon $C_{16}H_{26}O_5H_2$, s. bei l-Arabinose. Schmelzp. 115°. Löslich in Wasser, Alkohol[10]).

d-Arabinose-l-menthylhydrazon. Aus der Mischung von d, l-Arabinose und l-Menthylhydrazin krystallisiert das d-Arabinose-l-menthylhydrazon. Prismen. Schmelzp. 131° [11]).

d-Arabinose-phenylosazon $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$. Das Osazon entsteht aus d-Arabinose[12]) (Wohl), resp. aus d-Arabinoseoxim (Ruff)[13]) und Phenylhydrazinacetat. Aus Wasser scheidet es sich zunächst in gelben Flocken ab. Schmelzp. 160°. Aus Benzol und H_2O krystallisiert es in Nadeln vom Schmelzp. 162—163°.

Blei-d-arabinosat. Bildet sich aus d-Arabinose und ammoniakalischem Bleiessig[13]).

[1]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1194 [1903].
[2]) Neuberg u. Federer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 868 [1905].
[3]) Guerbet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 132 [1908]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6], **27**, 273 [1908].
[4]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 31 [1902].
[5]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 730 [1893].
[6]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1573 [1898]; **32**, 550 [1899]; **33**, 1799 [1900]; **35**, 2360 [1902].
[7]) Fischer u. Leuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3787 [1902]; **36**, 24 [1903].
[8]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1573 [1898].
[9]) Ruff u. Ollendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3234 [1899].
[10]) Neuberg u. Federer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 868 [1905].
[11]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1194 [1903].
[12]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 730 [1893]. — Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2360 [1902].
[13]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 550 [1899].

d, l-Arabinose.

Mol.-Gewicht 150.
Zusammensetzung: 40,0% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_5H_{10}O_5$.

Vorkommen: d, l-Arabinose ist mehrfach im Harn[1]) in Fällen von Pentosurie beobachtet.

Darstellung: Bildet sich aus gleichen Teilen d- und l-Arabinose[2]). — Darstellung aus dem Harn: Pentosurieharn wird auf ein kleines Volumen eingedampft und durch Behandeln mit Alkohol von den meisten Salzen befreit. Dieses Verfahren wiederholt man mehrere Male; dann wird die alkoholische Lösung mit Diphenylhydrazin behandelt, wobei man das Diphenylhydrazon der d, l-Arabinose erhält, das aus 50proz. Pyridin umkrystallisiert wird. Das Hydrazon wird mit Formaldehyd zerlegt; der so erhaltene Sirup krystallisiert über Phosphorsäureanhydrid. Die Krystalle werden aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert[3]).

Physiologische Eigenschaften: Nach dem Verfüttern von d, l-Arabinose tritt nicht diese auf, sondern die d-Komponente im Überschuß. Es werden bei einem normalen Kaninchen 21,5% d- und 9,0% l-Arabinose ausgeschieden. Bei einem kohlehydratfreien Tier sind die entsprechenden Zahlen 24,48% d- und 5,00% l-Arabinose. Bei subcutaner Einfuhr von 2,5 d, l-Arabinose[4]) wird 0,58—0,75 g im Harn wiedergefunden[4]). Ähnlich verhält sich der Mensch[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: d, l-Arabinose bildet Drusen harter Krystalle. Schmelzp. 163,5 bis 164,5°. Süßer Geschmack. Leicht löslich in H_2O, schwer löslich in Alkohol. Bei der Reduktion entsteht d, l-Arabit (s. diesen). Sie ist weniger löslich als die aktiven Komponenten. In wässeriger Lösung tritt Zerfall der d, l-Verbindung in die Komponenten ein, selbst in der Kälte. Bei der Oxydation entsteht d, l-Arabonsäure (s. diese), bei stärkerer Oxydation d, l-Trioxyglutarsäure (s. diese).

Gärung: d, l-Arabinose gärt nicht.

Derivate: **d, l-Arabinose-amylmercaptal** $C_{15}H_{32}O_4S_2 = C_5H_{10}O_4(S \cdot C_5H_{11})_2$. Weiße, verfilzte glänzende Nadeln. Schmelzp. 125—130°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausgenommen in Äther und Ligroin[1]).

d, l-Arabinose-bromphenylhydrazon $C_{11}H_{15}BrN_2O_4$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 160°. Löslich in Pyridin, wenig löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Äther usw.

d, l-Arabinose-methylphenylhydrazon. Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp. 173°. Löslich in H_2O, Alkohol, Pyridin, Chloroform, wenig löslich in Äther, Aceton, Benzol, Ligroin.

d, l-Arabinose-benzylphenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2O_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 185°. Löslich in Pyridin, H_2O, Alkohol, wenig löslich in Äther, Aceton, Benzol.

d, l-Arabinose-diphenylhydrazon $C_{17}H_{10}O_4N_4$. Lange weiße Nadeln. Schmelzp. 206° (vorher Sinterung). Löslich in Eisessig, Pyridin, wenig löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol.

d, l-Arabinose-phenylosazon $C_{17}H_{20}N_4O_3$. Gelbe Nadeln (aus H_2O Prismen). Schmelzp. 166—168°[5]). Das Osazon der d, l-Ribose ist identisch mit d, l-Arabinosazon.

d, l-Arabinose-bromphenylosazon $C_{17}H_{18}Br_2N_4O_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 200—202°[3]).

---

[1]) Salkowski u. Jastrowitz, Chem. Centralbl. **1892**, I, 951. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2243 [1900]. — Bergell u. Blumenthal, Chem. Centralbl. **1900**, I, 518. — Reale, Centralbl. f. inn. Medizin **1894**, 680. — Salkowski, Berl. klin. Wochenschr. **1895**, 364. — Colombini, Monatshefte f. prakt. Dermatol. **24**, 129 [1897]. — Bial, Zeitschr. f. klin. Medizin **39**, 473 [1900]; Berl. klin. Wochenschr. **1904**, 552; Berl. Klinik **1907**, Heft 226. — Fr. Meyer, Berl. klin. Wochenschr. **1901**, 785. — Bial u. Blumenthal, Deutsche med. Wochenschr. **1901**, 349. — Brat, Zeitschr. f. klin. Medizin **47**, 499 [1902]. — Luzzatto, Arch. di Farmacol. **1**, 7 [1902]; Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 87 [1905]. — Bendix, Münch. med. Wochenschr. **1903**, 1551. — O. u. R. Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **110**, 625 [1905]. — Tintemann, Zeitschr. f. klin. Medizin **58**, 190 [1906]. — Blum, Zeitschr. f. klin. Medizin **59**, 244 [1906]. — Bial, Berl. klin. Wochenschr. **1907**, 226. — Schüler, Berl. klin. Wochenschr. **1910**, 1322. — Blumenthal, Med. Klin. **6**, 550 [1910].

[2]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 742 [1893]. — Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 550 [1899].

[3]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2243 [1900].

[4]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 31 [1902].

[5]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 742 [1893]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 633 [1893]; **27**, 2491 [1894].

Barium-d, l-arabinosat $(C_5H_{10}O_5)_2BaO$ [1]). Aus der d, l-Arabinose mit Barythydrat in alkoholischer Lösung.

Blei-d, l-arabinosat. Entsteht durch Fällen der Zuckerlösung mit ammoniakalischer Bleilösung.

Spaltung: d, l-Arabinose wird durch d-Amylphenylhydrazin in die Komponenten gespalten [2]).

l-Xylose.

Mol.-Gewicht 150.

Zusammensetzung: 40% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_5H_{10}O_5.$$

```
      COH
       |
    H—C—OH
       |
   OH—C—H
       |
    H—C—OH
       |
      CH2OH
```

Vorkommen: Frei ist l-Xylose selten beobachtet worden, vielleicht kommt sie manchmal im Harn (zusammen mit d-Arabinose) bei schweren Fällen von Diabetes und bei Hunden mit Pankreas- und Phlorizindiabetes vor [3]). Gebunden wurde sie unter anderem nachgewiesen: als Bestandteil der Nucleoproteide [4]), im Pankreas als Nucleoproteid [5]); im Thymus, Hirn, Hoden, Schilddrüse als Nucleoproteid [6]); in der Niere und im Harn als Nucleoproteid [7]); im Pepsin als Nucleoproteid [8]) (?). Namentlich im Pflanzenreich ist Xylose nachgewiesen worden, so z. B. in den Hefezellen [9]), in der Rübe [10]), in Tuberkel- und Diphtheriebakterien [11]) usw. Als Xylan ist die Xylose sehr weit in der Natur verbreitet, so z. B. im Buchweizensamen, in den Nadelhölzern, in Gummiarten, im Mais und Holunder [12]) usw. Nur die Angiospermen liefern bei der Hydrolyse l-Xylose die Gymnospermen nicht [13]). Die Pentose aus Inosinsäure ist als l-Xylose angesprochen worden [14]). In den einzelnen feuchten Organen sind folgende Mengen Pentose, als Xylose berechnet, gefunden: im Muskel 0,021%, im Hirn 0,090%, in der Milz 0,084%, in der Niere 0,089%, in der Schilddrüse 0,090%, in der Submaxillaris 0,096%, im Thymus 0,099%, in der Leber 0,110%, im Pankreas 0,447% [15]). Als natürliches Glucosid im Gentiin [16]).

---

1) Bergell u. Blumenthal, Chem. Centralbl. **1900**, I, 518.

2) Neuberg u. Federer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 868 [1905].

3) Külz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **32**, 185 [1895]. — Salkowski u. Jastrowitz, Centralbl. f. med. Wissensch. **1892**, 337.

4) Hammarsten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 19 [1894]. — Bang, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 133 [1898]; **31**, 411 [1900]. — Noll, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 430 [1898]. — Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 535 [1899]. — Neumann, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1211. — Levene, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 402 [1903]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1467 [1902]. — Wohlgemuth, Biochem. Centralbl. **1**, 534 [1901] (Xylose gebunden an Phosphorsäure).

5) Bang u. Raaschou, Chem. Centralbl. **1903**, II, 385; Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 133 [1898]; **31**, 411 [1900]. — Rewald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3135 [1909]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2806 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 995.

6) Blumenthal, Chem.-Ztg. **21**, Rep. 103 [1897]; Chem. Centralbl. **1898**, I, 786, 997. — Umber, Chem.-Ztg. **24**, Rep. 285 [1900].

7) Jolles, Chem.-Ztg. **21**, 353 [1897].

8) Nencki u. Sieber, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 291 [1901].

9) Kossel u. Neumann, Chem. Centralbl. **1895**, I, 228.

10) Stocklasa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **24**, 560, 563 [1899].

11) Bendix, Chem. Centralbl. **1901**, I, 406.

12) Vergleiche darüber Lippmann, Chemie der Zuckerarten S. 117. — Koch, Pharmaz. Ztg. f. Rußland **25**, 619 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, Ref. 145 [1887].

13) Bertrand, Thèse, Paris 1894; Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 468 u. 499 [1892].

14) Neuberg u. Brahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3376 [1908].

15) Grund, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 111 [1902]. — Bendix u. Ebstein, Zeitschr. f. allg. Physiol. **21** [1902].

16) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 263 [1905].

Darstellung: a) Aus Rohprodukten: Sie wird dargestellt aus Holzgummi (1 T.) mit Schwefelsäure (5 T.)[1]; aus Buchenholzxylan (50 g) mit konz. H_2SO_4 (20 g) und H_2O (400 g) durch 11—12 Stunden langes Kochen auf dem Wasserbade, Neutralisieren mit $CaCO_3$, Einengen, Aufnehmen mit Alkohol usw.[2]). Anstatt H_2SO_4 empfiehlt sich Verwendung von HCl (weil H_2SO_4 dextrinähnliche Körper erzeugt)[3]). Die Darstellung der Xylose kann auch direkt (ohne Xylanabscheidung) aus Biertrebern, Quittenschleim, Luffa, Jutefaser, Flohsamen geschehen usw.[4]); auch Weizenstrohhäcksel ist ein gutes Ausgangsmaterial für l-Xylosedarstellung[4]).

b) Syntetisch[5]): l-Xylose entsteht aus l-Gulonsäure mit H_2O_2 + Ferriacetat.

Nachweis der Xylose: a) Allein: Die Xylose gibt die allgemeinen Pentosenreaktionen (s. bei Arabinose). Mit ätherischer BrH zeigt die Xylose Rotfärbung (sonst charakteristisch für Ketosen)[6]). Charakteristisch sind auch die Formalverbindungen (s. diese), ferner Überführung in das Doppelsalz von Cadmium-xylonat + $CdBr_2$ (s. dieses)[7]), die Alkaloidsalze der l-Xylonsäure (s. diese)[8]), sowie die Drehung des Osazons[9]). (In 4 proz. alkoholischer Lösung im 100-mm-Rohr —1,3°). Die Reaktion mit Eisessig und Anilin ist genau wie bei Arabinose (s. diese), ebenso die Reaktion mit Naphthoresorcin und HCl (s. bei Arabinose). Orcinprobe: Man fügt zu 5 ccm Zuckerlösung (1—5 proz.) 3 Tropfen einer Lösung von 1 g Orcin in konz. Alkohol und 5 cm konz. HCl; darauf tritt nach dem Erwärmen im Wasserbad (1/2 Stunde) eine blaugrüne Farbe auf. Mit Amylalkohol ausgeschüttelt nimmt dieser eine azurblaue Färbung an[10]). Im Harn weist man Xylose mit Orcin- und Phloroglucin nach.

b) Xylosenachweis neben Arabinose: Zum Nachweis geeignet ist die Formalverbindung (s. diese) und die Überführung in die Cadmiumdoppelverbindung der Xylonsäure (s. diese), ferner die Drehung des Xylosazons in Alkohol (Arabinosazon zeigt keine Drehung). Xylose gibt kein schwer lösliches p-Bromphenyl-hydrazon[11]), nur Arabinose wird durch Diphenyl-hydrazin ausgefällt[12]); Trennung mittels β-Naphthyl-hydrazin, wobei die Arabinoseverbindung zuerst auskrystallisiert[13]), ferner ist das p-Bromphenyl-osazon der Arabinose in Äther reichlich löslich, das der Xylose weniger[14]).

c) Quantitative Bestimmung der Xylose: Die quantitative Bestimmung geschieht entweder mittels Fehlingscher Lösung[15]), oder durch Bestimmung der bei der Destillation gebildeten Menge Furol (Hydrazon oder Phloroglucidverfahren)[16]).

Physiologische Eigenschaften: l-Xylose wird nach Zuführung per os in ähnlicher Weise wie die Arabinose verwertet. Bei Zufuhr von 20 g beim Kaninchen erscheinen 5,7—11,2 g im Harn wieder[17]). Hühner verwerten von 10 g nur 8 g[18]). Hunde scheiden ungefähr 50% unverändert wieder aus[17]). Normale Menschen scheiden nach Einnahme von 25 g 9,5 g wieder

---

[1]) Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, Ref. 145 [1887].
[2]) Wheeler u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 848 [1889].
[3]) Councler, Chem.-Ztg. **16**, 1720 [1892]. — Winterstein, Landw. Versuchsstationen **41**, 375 (1 T. Gummi mit 2 proz. HCl 1 Stunde kochen).
[4]) Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 546 [1891]. — Tollens u. Widtsoe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 132 [1900]. — Schöne u. Tollens, Chem. Centralbl. **1901**, I, 1098
[5]) Fischer u. Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2142 [1900].
[6]) Fenton u. Gostling, Journ. Chem. Soc. **73**, 556 [1898].
[7]) Tollens u. Widtsoe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 132 [1900]. — Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 546 [1891].
[8]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1473 [1902].
[9]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 385 [1890].
[10]) Pieraerts, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **26**, 46 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1209.
[11]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2491 [1894]. — Ruff u. Ollendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3234 [1899].
[12]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 31 [1902].
[13]) Hilger u. Rothenfusser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4444 [1902].
[14]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3384 [1900].
[15]) Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3796 [1890]. — Weiser u. Zaitschek, Archiv f. d. ges. Physiol. **93**, 98 [1903]; Landw. Versuchsstationen **53**, 219.
[16]) De Chalmot u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 694 [1891]. — Günther, de Chalmot u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3577 [1891]. — Tollens u. Flint, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2912 [1892]. — Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 432 [1894] (Abscheidung des Furols als Hydrazon). — Krüger u. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 40 (Abscheidung des Furols als Phloroglucin).
[17]) Brasch, Zeitschr. f. Biol. **50**, 114 [1908].
[18]) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **29**, 484 [1892].

aus[1]), von 50 g 15,8 bzw. 14,7[2]). Die Resultate bei Diabetikern sind sehr schwankend[3]). Ein Pentosuriker verwertete von 20 g Xylose 12 g, 8 g wurden im Harn wieder ausgeschieden[4]), zur Glykogenbildung ist l-Xylose nicht sehr geeignet[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln (Drusen). Spez. Gew. 1,535[6]), Die Xylose zeigt Doppelbrechung. Achsenverhältnis a : b : c = 1,6696 : 1 : 1,9896. Der Geschmack ist süß. Xylose ist gut in H_2O und heißem Alkohol, nicht in kaltem Alkohol und Äther löslich. Schmelzp. 135—140° (Bauer)[7]), 141° (Bertrand), 141—143 (Fischer u. Ruff)[8]), 144 (Wheeler und Tollens)[9]), 145° (Koch)[10]), 146—148° (Hilger)[11]), 150 bis 153° (Tollens)[12]), 153° (Johnson)[13]), 154° (Hebert). Das Drehungsvermögen[14]) wächst mit steigender Konzentration $[\alpha]_D = +18,425$ für $c = 9$, $[\alpha]_D = +23,702$ für $c = 61,7$. Für $p < 34,3\%$ ist $[\alpha]_D = 18,095 + 0,06986\,p$, für $p > 34,3\%$ $[\alpha]_D = 23,089 - 0,00312\,p^2$. Der Einfluß der Temperatur ist erst über 20° bemerkbar. Die Multirotation ist frisch bereitet sehr groß; sie kann durch Ammoniakzusatz beseitigt werden[15]). Die Xylose erscheint in 2 Modifikationen: α- und β-Modifikation[16]). Die β-Modifikation entsteht beim Ausfällen einer wässrigen konzentralen Lösung mit Alkohol oder Äther. Ihr Drehungsvermögen schwankt zwischen +31,6° und 41°[16]). Die Reduktion mit Na-Amalgam lieferte Xylit $C_5H_{12}O_5$ (s. diese)[17]). Mit Brom oxydiert erhält man l-Xylonsäure (s. diese) $C_5H_{10}O_6$[18]). Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Xylo-trioxyglutarsäure[19])

```
      COOH
       |
   H—C—OH
       |
  OH—C—H
       |
   H—C—OH
       |
      COOH
```

(s. diese). Behandlung mit HCl und anderen Säuren liefert Furol. Mit Alkalien tritt Umlagerung ein[20]) (Verschwinden des Drehungsvermögens); beim Kochen damit entsteht Milchsäure. Mit NH_3 und $Zn(OH)_2$ im zerstreuten Tageslicht liefert l-Xylose (nach längerer Zeit, 6 Monaten) Methylimidazol[21]).

---

1) Ebstein, Virchows Archiv **129**, 401 [1892]; **134**, 361 [1893].
2) Bendix u. Dreger, Archiv f. klin. Medizin **78**, 198 [1903].
3) Jacksch, Archiv f. klin. Medizin **63**, 612 [1899].
4) Tintemann, Zeitschr. f. klin. Medizin **58**, 190 [1906].
5) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **29**, 484 [1892]. — Frentzel, Archiv f. d. ges. Physiol. **56**, 273 [1894].
6) Pionchon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 1534 [1897].
7) Bauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 140 [1888]; Landw. Versuchsstationen **43**, 191 [1888].
8) Fischer u. Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2144 [1900].
9) Wheeler u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1046 [1889].
10) Koch, Chem.-Ztg. **10**, 264 [1886].
11) Hilger u. Rothenfusser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4444 [1902].
12) Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 905 [1891].
13) Johnson, Amer. Chem. Journ. **18**, 214 [1896].
14) Tollens u. Schulze, Landw. Versuchsstationen **40**, 367 [1885].
15) Schulze u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 219 [1892].
16) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 195 [1896].
17) Fischer u. Stahel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 538 [1891]. — Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 554, 740 [1891].
18) Allen u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 306 [1890]. — Romy, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 350 (Behandlung mit Jod).
19) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 318 [1889]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 848 [1889]. — Allen u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 306 [1890].
20) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 156, 203 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 949, 1090 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3078 [1895]. — Katsuyama, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 671 [1902].
21) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 799 [1907].

Gärung und Fermente: Alkoholische Gärung erleidet die l-Xylose nicht[1]). Eine Vergärung[2]) durch Schimmelpilze (Monilia sitophila) und durch gewisse Bakterien (aus Faeces) ist nachgewiesen (keine Alkoholbildung). Auch eine Entstehung von Alkohol aus Xylose durch andere Bakterien ist nachgewiesen[3]). — Über das Verhalten von unsterilen Xyloselösungen im Brutschrank und über das Verhalten gegen Paratyphusbacillen s. bei l-Arabinose.

Derivate: Xylose-nitrat. (Darstellung siehe bei Arabinose). a) Tetranitrat nicht krystallinisch. b) Dinitrat $C_5H_6N_2O_8 = C_5H_6(NO_2)_2O_4$. kugelige Aggregate. Schmelzp. 75—80°[4]).

l-Xylose-tetracetat $C_{13}H_{18}O_9 = C_5H_6(C_2H_3O)_4O_5$. Entsteht beim Erhitzen von Xylose (3 g) mit Essigsäureanhydrid (21 ccm) und Na-Acetat auf 105°. Weiße Nadeln. Bitterer Geschmack. Schmelzp. 124,5—126°. Löslich in warmen H_2O, C_2H_5OH, Chloroform, Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -25,43°$ (Alkohol). Die Verbindung reduziert nur schwer[5]).

l-Xylose-benzoate[6]). Einheitliche Substanzen sind noch nicht erhalten worden.

α-Methyl-xylosid. Aus der Mutterlauge der β-Verbindung. Lange Nadeln oder Platten. Schmelzp. 91—92°. Achsenverhältnis a : b : c = 1,2772 : 1 : 0,8019. Süßer Geschmack. Löslich in Alkohol, Aceton und Äther. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +153,2°$; c = 9,3[7]).

l-Xylose-äthyl-mercaptal[8]). Gelbliches Öl.

l-Xylose-amyl-mercaptal[8]). Öl.

l-Xylose-äthylen-mercaptal[9]). Nicht krystallisierbar.

l-Xylose-trimethylen-mercaptal[9]). Nicht krystallisierbar.

l-Xylose-benzyl-mercaptal[9]). Nicht krystallisierbar.

Dibenzal-l-xylose. Krystalle. Schmelzp. 130°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +37,5°$ (Methylalkohol)[10]).

l-Xylo-chloralose $C_7H_9O_5Cl_3$. Darstellung s. bei l-Arabinose-chloral. Schmelzp. 132°. Ziemlich löslich in H_2O. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -13,6°$. Bildet ein Dibenzoat und ein Acetat. Es hat keine besondere Wirkung auf den Organismus[11]).

l-Xylose-bromal s. auch Chloralverbindung[12]).

l-Xylose-resorcin s. die Arabinoseverbindung[13]).

l-Xylose-phloroglucin $C_{11}H_{12}O_6$. Bildet sich nach der Formel $C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_3 = 2\,H_2O + C_{11}H_{12}O_6$ aus den Komponenten durch Behandlung mit HCl-Gas. Amorphe Masse, im Licht unbeständig. Zersetzt sich bei 180°. Wenig löslich in H_2O und Alkohol. Mit 1 Vol. HCl (konz.) gekocht gibt die Verbindung eine kirschrote Farbe[14]).

l-Xylamin $C_5H_{13}O_4N = CH_2OH(CHOH)_3CH_2NH_2$. Bildet sich durch Reduktion des Oxims mit Na-Amalgam. Dicker Sirup. Geschmack süß, leicht alkalisch[15]). Löslich in Wasser, Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -8,5°$. Das jodwasserstoffsaure Salz bildet weiße Prismen. Schmelzp. 206°. Löslich in Wasser. Seine Drehung ist $[\alpha]_D = -12,50°$.

---

[1]) Lindner, Chem. Centralbl. **1901**, I, 56. 404. — Tollens u. Schone, Chem.-Ztg. **25**, Rep. 140 [1901]. — Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3791 [1890].

[2]) Went, Chem. Centralbl. **1901**, II, 650. — Bendix, Chem. Centralbl. **1900**, 1136; Zeitschr. f. angew. Chemie 302 [1900].

[3]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 478 [1900]. — Gayon u. Dubourg, Chem.-Ztg. **25**, Rep. 248 [1901] (Mannitbacillus). — Grimbert, Chem.-Ztg. **20**, 270 [1896] (Pneumoniebacillus).

[4]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898] (s. auch Arabinosenitrate).

[5]) Stone, Amer. Chem. Journ. **15**, 653 [1893]. — Bader, Chem.-Ztg. **19**, 55 [1895].

[6]) Stone, Amer. Chem. Journ. **15**, 663 [1893]. — Goldschmiedt, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 792.

[7]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1157 [1893]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 531 [1895]. — Reuter, Chem. Centralbl. **1899**, II, 179.

[8]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 678 [1894].

[9]) Lawrence, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 548 [1896]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **36**, 135 [1896].

[10]) Van Ekenstein, Amst. Akad. **1903**, 658. — Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 153 [1906].

[11]) Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 153 [1895].

[12]) Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 1127 [1896].

[13]) Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1359 [1894].

[14]) Councler, Chem.-Ztg. **18**, 1617 [1894].

[15]) Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1079 [1902].

l-Xylosimin $C_5H_{11}NO_4$. Entsteht aus Xylose und methylalkoholischem Ammoniak nach mehreren Tagen[1]). Große Nadeln. Schmelzp. 130°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -18° 3'$ (c = 10). Die saure Lösung zerfällt in die Komponenten.

l-Xylose-oxim. Entsteht aus Xylose und alkoholischer Hydroxylaminlösung (konz.). Sirup. Löslich in Wasser und Alkohol[2]).

l-Xylose-ureide s. die Arabinose-ureide, denen sie analog sind[3]).

l-Xylose-tetraphenylurethan $C_{33}H_{30}O_9N_4 = C_5H_6O_5 \cdot (CONHC_6H_5)_4$. Schmelzp. 265 bis 270°. In Alkohol wenig löslich.

l-Xylose-thiosemicarbazon[4]) s. die Arabinoseverbindung.

l-Xylose-semicarbazon $C_6H_{13}O_5N_3$. Entsteht aus den Komponenten in wässeriger, resp. alkoholischer Lösung[5]). Große Krystalle. Schmelzp. 202—204° (Zersetzung), die konstante Drehung ist $[\alpha]_D = -24{,}4°$ (nach 48 Stunden). Die Verbindung ist etwas löslich in Wasser.

l-Xylose-phenylhydrazon. Gelbliche Krystalle. Sehr leicht löslich[6]).

l-Xylose-methylphenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_5H_{10}O_4 - N_2(CH_3)(C_6H_5)$. Bildet sich aus den Komponenten beim Einengen von je 1,5 g in 20 ccm Alkohol auf dem Wasserbad bis zum Sirup. Aus Essigester erhält man lange Plättchen (Sternform). Schmelzp. 103—105°[7]), 108—110° (Tollens u. Muther)[8]). Löslich in H_2O, Alkohol, CH_3OH, Aceton, Essigester, Chloroform, Pyridin.

l-Xylose-bromphenylhydrazon $C_{11}H_{15}BrN_2O_4$. Gelbliche Krystalle. Schmelzp. 128°. Löslich in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -20° 49'$ (c = 1).

l-Xylose-p-nitrophenylhydrazon. Gelbe Krystalle. Schmelzp. 156°. Löslich in Alkohol[9]).

l-Xylose-benzylphenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2O_4$. Bildet sich aus den Komponenten (Xylose 3 g, Hydrazon 4 g) in 20 ccm Alkohol[10]). Weiße, seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 93°. Es ist sehr wenig löslich in H_2O, leichter dagegen in Äther und Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -33°$ (c = 0,5714).

l-Xylose-β-naphthylhydrazon. Entsteht aus den Komponenten (je 1 g) in Methylalkohol. Weiße Krystalle. Schmelzp. 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Essigester[11]). Nach einer anderen Beobachtung bildet die Verbindung braune Nadeln[12]). Schmelzp. 70°. Die Drehung soll sein $[\alpha]_D = +18{,}6°$ (Methylalkohol), c = 0,5, $[\alpha]_D = +15{,}8$ (Eisessig), c = 0,5. Ziemlich löslich in Alkohol, weniger in H_2O.

l-Xylose-p-brombenzhydrazon. Bildet sich aus den Komponenten. Schmelzp. 258 bis 260° (Zersetzung). Löslich in Pyridin, das es aber spaltet[13]).

l-Xylose-diphenylhydrazon. Schmelzp. 128°[14]).

l-Xylose-m-nitrophenylhydrazon $C_{11}H_{15}O_6H_3$. Gelbe Krystalle. Schmelzp. ca. 130° (bei 120° Zersetzung). Löslich in Alkohol[15]).

l-Xylose-p-hydrazonobiphenyl[16]) s. die Arabinoseverbindung.

---

[1]) Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 134 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3082 [1895].

[2]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1402 [1900].

[3]) Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 398 [1900]; **22**, 31 [1903].

[4]) Neuberg u. Neimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2056 [1902].

[5]) Maquenne u. Goodwin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 1075 [1904].

[6]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 392 [1902].

[7]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 959 [1902]; **37**, 4616 [1904]; Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerind. **52**, 247 [1902]

[8]) Tollens u. Muther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 311 [1904]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **54**, 72 [1904].

[9]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 434 [1903]. — Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3665 [1908].

[10]) Ruff u. Ollendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3234 [1899].

[11]) Hilger u. Rothenfusser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4444 [1902].

[12]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 226 [1896].

[13]) Kahl, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1904**, 1091.

[14]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 40 [1902].

[15]) Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3665 [1908].

[16]) Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3105 [1894].

l-Xylose-phenylosazon $C_{17}H_{20}N_4O_3$. Entsteht beim Erhitzen der Komponenten[1]). Hellgelbe Nadeln oder goldgelbe Tafeln. Schmelzp. 152—155°[2]) (Herbert), 155° (Bauer)[3]), 158° (Stone u. Lotz), 160° (Koch), 161° (Allens u. Tollens), 170° (Bauer). Löslich in Äther und Aceton, schwer in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -43{,}36°$[4]). Die Drehung in Pyridin-Alkohol (0,2 g im 100-mm-Rohr) ist $[\alpha]_D = -0° 15'$[5]). Bildet leicht ein Oson[6]).

l-Xylose-p-bromphenylosazon $C_{17}H_{18}Br_2N_3O_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 208°. Es ist unlöslich in Aceton und zeigt keine Drehung (Unterschied von der Arabinoseverbindung)[5]).

l-Xylose-cyanhydrin. Es existieren 2 stereoisomere Verbindungen[7]), s. die entsprechenden Säuren.

Barium-xylosat $2\,C_5H_{10}O_5 \cdot BaO$. Weißer Niederschlag[8]) (analog der Arabinoseverbindung, s. diese).

Ditoluilxylose $C_{21}H_{22}O_5$. Schmelzp. 140°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +45{,}6°$ (Aceton). Löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Mit H_2SO_4 tritt nur schwer Hydrolyse ein[9]).

d-Xylose.

Mol.-Gewicht 150.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_5H_{10}O_5$.

```
        COH
         |
  OH — C — H
         |
   H — C — OH
         |
  OH — C — H
         |
       CH2OH
```

Vorkommen: Ein natürliches Vorkommen ist nicht bekannt.

Darstellung, Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird aus dem d-Gulonsäure-Lacton mit H_2O_2 und basischem Ferriacetat dargestellt. Weiße Nadeln. Schmelzp. 143°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -18{,}6°$. Bei der Oxydation entsteht die d-Xylonsäure (siehe diese)[10]).

d, l-Xylose.

Mol.-Gewicht 150.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_5H_{10}O_5$.

Vorkommen: Ein natürliches Vorkommen ist nicht bekannt.

Darstellung: Bildet sich beim Vermengen aus genau gleichen Teilen der d- und l-Verbindung in heißem 96proz. Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Prismen. Schmelzp. 129—131°[10]).

Derivate: d, l-Xylosazon $C_{17}H_{30}N_4O_3$. Feine gelbe Nadeln. Schmelzp. 210—215° (unter Zersetzung). Schwer löslich in heißem Alkohol[11]).

---

[1]) Wheeler u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1046 [1889]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 863 [1889]. — Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 906 [1891].

[2]) Stone u. Lotz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1658 [1891].

[3]) Bauer, Landw. Versuchsstationen **43**, 191.

[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 385 [1890].

[5]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3384 [1899].

[6]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3141 [1902].

[7]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2628 [1890]; **27**, 3194 [1894]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 1021 [1890].

[8]) Suleiman Bey, Chem.-Ztg. **24**, Rep. 55 [1900].

[9]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 153 [1906].

[10]) Fischer u. Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2145 [1900].

[11]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2487 [1894].

d-Lyxose.

Mol.-Gewicht 150.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_5H_{10}O_5.$$

```
       COH
        |
OH — C — H
        |
OH — C — H
        |
 H — C — OH
        |
      CH₂OH
```

Vorkommen: d-Lyxose soll nach Haiser und Wenzel[1]) die Pentose der Inosinsäure sein.

Darstellung: d-Lyxose wird durch Reduktion des d-Lyxonsäurelactons (s. dieses) mit Na-Amalgam dargestellt[2]). Es wird ferner durch Abbau des Pentaacetats des d-Galaktonsäurenitrils gewonnen[3]). Sodann kann l-Lyxose durch Oxydation des d-galaktonsauren Calciums dargestellt werden[4]).

Nachweis: Einen besonderen Nachweis für Lyxose kennt man noch nicht. Dieser Zucker gibt die bekannten Pentosenreaktionen wie z. B. mit α-Naphthol, Orcin, Phloroglucin[5]).

Bestimmung: Die Bestimmung kann mittels Fehlingscher Lösung durch Titration erfolgen[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große monokline Krystalle. Schmelzp. 101°. Das Achsenverhältnis ist a : b : c = 1,6076 : 1 : 1,8277, β = 117° 50′. Geschmack sehr süß; d-Lyxose ist stark hygroskopisch. Sie zeigt eine große Löslichkeit in H_2O, eine geringere in Alkohol. Die Drehung (frisch bereitet) ist $[\alpha]_D = -3{,}10°$, nach 24 Stunden $= -13{,}9°$ (konstant). Bei der Reduktion entsteht d-Lyxit = d-Arabit[7]). d-Lyxose reduziert Fehlingsche Lösung. Bei der Destillation mit Säuren tritt Bildung von Furol ein. Mit Alkalien beobachtet man Umlagerung (Bildung einer Keto-Pentose und l-Xylose?).

Gärung: Die d-Lyxose gärt nicht[4]).

Derivate: **d-Lyxose-amylmercaptal.** Ist in 2 Modifikationen bekannt, einer sirupösen und einer krystallinischen. Eine Trennung ist nicht möglich.

d-Lyxose-diacetamid $C_9H_{18}N_2O_6$. Kann aus dem Pentaacetat des d-Galaktonsäurenitrils mit ammoniakalischer Silberlösung gewonnen werden. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 222—226°. Mit verdünnter H_2SO_4 tritt Abspaltung von d-Lyxose ein[3]).

d-Lyxose-ureid. Nicht krystallinisch[8]). Es dreht links.

d-Lyxose-phenylhydrazon. Nicht isoliert[2]). Ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

d-Lyxose-benzylphenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2O_4$. Bildet sich aus den Komponenten in alkoholischer Lösung (Vakuum), feine Nadeln (aus Alkohol) mit 1 Mol. H_2O[4]). Aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol. Schmelzp. 116°. Aus abs. Alkohol erhält man wasserfreie Krystalle. Schmelzp. 128°. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +26{,}39°$ (p = 4,893).

d-Lyxose-phenylosazon identisch mit l-Xylosazon[2]).

d-Lyxose-cyanhydrin. Existiert in 2 stereoisomeren Formen. a) d-Galaktonsäurenitril (hauptsächlich), b) d-Talonsäurenitril[2])[4]).

---

[1]) Haiser u. Wenzel, Monatshefte f. Chemie **30**, 377 [1909].
[2]) Fischer u. Bromberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 581 [1896].
[3]) Wohl u. List, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3105 [1897].
[4]) Ruff u. Ollendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 552 [1899]; **33**, 1798 [1900].
[5]) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 564 [1900].
[6]) Ruff u. Ollendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1798 [1900].
[7]) Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 592 [1896].
[8]) Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 31 [1901].

l-Ribose.

Mol.-Gewicht 150.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O

$C_5H_{10}O_5$.

```
        CHO
         |
OH — C — H
         |
OH — C — H
         |
OH — C — H
         |
        CH2OH
```

Vorkommen: l-Ribose wurde in Form eines Alkohols $C_5H_{12}O_5$ im Safte von Adonis vernalis beobachtet[1]).

Darstellung: Entsteht erstens durch Reduktion des l-Ribonsäurelactons[2]) und ferner durch Einwirkung von Alkalien auf l-Arabinose und wird als p-Bromphenylhydrazon daraus abgeschieden[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle (aus abs. Alkohol). Schmelzp. 87°[3]). Mit H_2SO_4 beim Destillieren tritt Bildung von Furol ein. Bei der Reduktion wird l-Ribit (= l-Adonit) (s. diese) gebildet. Bei der Oxydation beobachtet man die Bildung von l-Ribonsäure (s. diese). Die Drehung ist $[\alpha]_D = + 18,8°$ (1,5 proz. wässerige Lösung). l-Ribose reduziert die Fehlingsche Lösung.

Derivate: **l-Ribose-phenylhydrazon.** Entsteht aus den Komponenten in alkoholischer Lösung (mit Äther versetzt). Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man Krystalle vom Schmelzp. 154—155°. Sehr leicht löslich in H_2O [3]).

l-Ribose-Cromphenylhydrazon $C_{11}H_{15}O_4H_2Br$. Entsteht aus den Komponenten; aus Alkohol. Krystalle. Schmelzp. 164—165°. Leicht löslich in H_2O [2]).

l-Ribose-phenylosazon. Identisch mit l-Arabinose-phenylosazon[2]).

d-Ribose.

Mol.-Gewicht 150.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_5H_{10}O_5$.

```
       COH
        |
 H — C — OH
        |
 H — C — OH
        |
 H — C — OH
        |
       CH2OH
```

Vorkommen: Die d-Ribose[4]) ist nach Levene die Pentose der Inosinsäure[5]). Vgl. hierzu auch Haiser und Wenzel[5]). Auch die Pentose des reinen Nucleoproteids der Pankreasdrüse soll nach Levene d-Ribose sein. Vgl. hierzu jedoch Neuberg[6]), Steudel[7]) und Rewald[8]), welche Levenes Angabe nicht bestätigen konnten.

---

[1]) Podwyssotzki, Pharm. Journ. Transact. [III] Nr. 958, S. 346.

[2]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4214 [1891].

[3]) Blanksma u. van Ekenstein, Chem. Weekblad **5**, 777 [1908]; **6**, 373 [1909]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1584; **1909**, II, 14.

[4]) Levene u. Jacobs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1198 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1893. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2806 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 995.

[5]) Levene u. Jacobs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2102, 2469, 2474 [1909]. — Haiser u. Wenzel, Monatshefte f. Chemie **31**, 357 [1910].

[6]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1467 [1902].

[7]) Steudel u. Brigl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **68**, 40 [1910].

[8]) Rewald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3135 [1909]; **43**, 3502 [1910].

d, l-Ribose.

Mol.-Gewicht 150.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_5H_{10}O_5$.

Entstehung: Noch nicht rein dargestellt.

l-Araboketose.

Mol.-Gewicht 150.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_5H_{10}O_5$.

Vorkommen: Ein natürliches Vorkommen ist nicht bekannt.

Darstellung: Entsteht bei der Oxydation des l-Arabit mit Br und Na_2CO_3 [1]). Bildet sich ferner auch durch Einwirkung von Bact. xylinum auf l-Arabit[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: l-Araboketose gibt die Ketosenreaktion mit Resorcin. Das Osazon ist identisch mit dem der l-Arabinose.

d-Araboketose.

Mol.-Gewicht 150.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_5H_{10}O_5$.

Vorkommen: Vielleicht im Harn von Hunden, die mit d-Arabit gefüttert werden[3]).

Darstellung: Isoliert ist das Methylphenyl-osazon aus d-Arabit nach Oxydation durch H_2O_2 und $FeSO_4$ [4]).

Derivate: **Methylphenyl - d - araboketosazon** $C_{19}H_{24}N_4O_3$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp. 173°. Das Osazon ist leicht löslich in Pyridin, etwas weniger in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol, unlöslich in Wasser.

d-Araboketose-phenylosazon. Identisch mit d-Arabinosephenylosazon.

d, l-Xyloketose.

Mol.-Gewicht 150.
Zusammensetzung: 40,00% C. 6,67% H, 53,33% O.

$C_5H_{10}O_5$.

Vorkommen: Ein natürliches Vorkommen ist nicht bekannt.

Darstellung: Eine unreine Lösung entsteht aus Xylit durch Oxydation mit PbO_2 und HCl, Neutralisation mit $PbCO_3$, Eindampfen im Vakuum und Extraktion mit Alkohol[5]).

Derivate: **d, l-Xyloketosazon** identisch mit d, l-Xyloseosazon.

Methylphenyl-xyloketosazon $C_{19}H_{24}N_4O_3$. Verfilzte gelbe Nadeln. Schmelzp. 173°. Leicht löslich in Pyridin und in pyridinhaltigen Lösungsmitteln.

d, l-Riboketose.

Mol.-Gewicht 150.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_5H_{10}O_5$.

Vorkommen: Auch hier ist kein natürliches Vorkommen bekannt.

Darstellung: Entsteht aus Adonit durch Behandlung mit PbO_2 und HCl (s. oben)[5]).

Derivate: **Methylphenyl-d, l-riboketosazon** $C_{19}H_{24}N_4O_3$. Feine Nadeln. Schmelzp. 175°. Löslich in Pyridin und in pyridinhaltigen Lösungsmitteln.

---

[1]) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 564 [1900].
[2]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 762 [1898].
[3]) Neuberg u. Wohlgemuth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1745 [1901].
[4]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 962 [1902].
[5]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2628 [1902].

Pentosen, deren Konstitution unbekannt ist.

Cerasmose. Dieser Zucker wurde von Martin aus Kirschgummi dargestellt. Er soll durch Behandeln dieses Gummis mit konz. H_2SO_4 und Wasser (im Verhältnis 1 : 4) entstehen. Das Filtrat wird eingeengt und mit $BaCO_3$ neutralisiert; zuletzt wird die entfärbte Lösung mit Alkohol ausgefällt. Der Zucker soll sehr hygroskopische Krystalle bilden, deren Drehung $[\alpha]_D = +89,09°$ ist. Allmählich, schneller beim Kochen soll Zerfall in l-Arabinose eintreten. — Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Zucker mit l-Arabinose identisch ist[1]).

Prunose. Dieser Zucker, dessen Existenz noch nicht sicher erwiesen ist, soll bei der Hydrolyse des Pflaumengummis entstehen. Er bildet Nadeln vom Schmelzp. 152°. Er bildet eine charakteristische Chloralverbindung[2]).

Traganthose. Dieser Zucker soll bei der Hydrolyse von Traganthan-Xylan-Bassorinsäure entstehen. Das Drehungsvermögen der noch nicht rein erhaltenen Substanz ist $[\alpha]_D = -30°$. Vielleicht ist der Zucker identisch mit Fucose[3]).

Cyclamose. Ist in glucosidartiger Bindung in den Knollen der Cyclameen und in Primulaceen enthalten. Das Glucosid wird durch Emulsin folgendermaßen gespalten:

$$\underset{\text{Cyclamin}}{C_{25}H_{42}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Cyclamiretin}}{C_{14}H_{22}O_2} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Cyclamose.}}{C_5H_{10}O_5}.$$

Der Zucker ist sirupös, hat die Drehung $[\alpha]_D = +48,78°$; das Osazon hat den Schmelzp. 151°. Mit HCl entsteht bei der Destillation Furol[4]).

Methylpentosen.

Fucose.

Mol.-Gewicht 164.

Zusammensetzung: 43,90% C, 7,32% H, 48,78% O.

$$C_5H_9O_5-CH_3 = C_6H_{12}O_5.$$

```
  CHO
   |
 OHCH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
  CH·OH
   |
  CH3
```

Vorkommen: Die Fucose kommt speziell im Seetang und in der Alge Porphyria lacinata vor. Als Pentosan ist sie in vielen Bäumen und Blüten enthalten[5]). Vielleicht kommt sie auch gelegentlich im Harn vor[5]). Sie ist als optischer Antipode der **Rhodeose** erkannt.

Darstellung: Die Darstellung geschieht aus Seetang durch Behandeln mit verdünnter H_2SO_4 und Bildung entweder des Phenylhydrazons oder des p-Bromphenylhydrazons, das dann durch Formaldehyd gespalten wird[6]). Ferner kann sie aus „Nori“[7]) und aus weißem Traganth dargestellt werden[7]).

Nachweis: Der Nachweis beruht auf der Bildung von Methylfurol bei der Destillation mit verdünnten Säuren (Methylfurol seinerseits wird nachgewiesen durch die karmoisinrote

[1]) Garros, Chem.-Ztg. **15**, 250 [1891].

[2]) Garros, Chem.-Ztg. **18**, 1094 [1894]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 595 [1894]. — Hanriot, Chem.-Ztg. **19**, 456 [1895].

[3]) O'Sullivan, Proc. Chem. Soc. **17**, 156 [1901]; Chem.-Ztg. **25**, 569 [1901]. — Tollens u. Widtsoe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 132 [1900].

[4]) Michand, Chem. News **46**, 305 [1873]; **53**, 232 [1881]. — Mutschler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 214 [1878]. — Rayman, Chem.-Ztg. **20**, Rep. 314 [1896]. — Plzák, Chem.-Ztg. **26**, Rep. 280 [1902]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1761 [1903].

[5]) Brat, Biochem. Centralbl. **1**, 147 [1902].

[6]) Tollens u. Widtsoe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 132 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 70 [1900]. — Tollens u. Müther, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **54**, 59 [1904]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 306 [1904]. — Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **30**, 20 [1905]. — Günther u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1751, 2585 [1890]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 86 [1892].

[7]) Tollens u. Oshima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1422 [1901].

Färbung mit α-Naphthol oder Resorcin[1]). Furol gibt diese Färbung nicht. Methylfurol färbt ferner im Gegensatz zu Furol, das damit eine rote Farbe gibt, Anilinacetatpapier nur gelb[2]). Zum Nachweis von Methylfurfurol ist auch die Darstellung des p-Nitrophenylhydrazons $C_{12}H_{11}N_3O_3$ geeignet. Rubinrote Krystalle (Pulver). Schmelzp. 130° [3]). Mit Orcin, Resorcin und Phloroglucinlösung gibt Fucose eine Gelbfärbung. Das Absorptionsspektrum der Pentosen nach Behandlung mit salzsaurem Phloroglucin hat die Fucose nicht[4]). Mit Fucose + Naphthoresorcin + HCl erhält man eine violettblaue Lösung von grüner Fluorescenz, die ein Band auf der D-Linie und im Grün zeigt[5]).

Bestimmung: Die Bestimmung geschieht als Methylfurol (Phloroglucid)[6]) oder durch Titration mit Fehlingscher Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln oder Blättchen[7]). Geschmack süß. Löslich in H_2O. Die Drehung[8]) beträgt (frisch bereitet) $[\alpha]_D = -112°$, später $[\alpha]_D = -74{,}4 = -77°$ (c = 6,915). Fucose zeigt Mutarotation; es ist nach den neuesten Feststellungen $[\alpha]_D = -124{,}10°$ (nach 10 Minuten) und $[\alpha]_D = -75{,}6°$ (nach 1½ Stunden)[8]). Hier die Configuration und Beweis, daß Fucose und Rhodeose optische Antipoden sind. Die Verbrennungswärme bei konst. Volumen für 1 g-Mol. ist 712,2 Cal., die Bildungswärme 265,8 Cal. Beim Destillieren mit verdünnten Säuren tritt Bildung von Methylfurol $C_5H_3(CH_3)O_2$ (Siedep. 186°) ein. Bei der Oxydation mit Br erhält man Fuconsäure (s. diese) $C_6H_{12}O_6$ [9]). Bei der Oxydation mit HNO_3 tritt Bildung von Trioxyglutarsäure ein (1 g Fucose + 5 g HNO_3 spez. Gew. 1,15)[10]).

Derivate: Fucose-phenylhydrazon $C_6H_{12}O_4 = N - NH \cdot C_6H_5$. Weiße[11]), rhombische Tafeln. Schmelzp. 173°. Ziemlich schwer in Wasser löslich.

Fucose-p-bromphenylhydrazon. Aus den Komponenten (in der Kälte). Glänzende Schuppen[12]). Schmelzp. 181—183°. Löslich in 50 proz. Alkohol.

Fucose-phenylosazon $C_{18}H_{22}O_3N_4 = C_6H_{10}O_3 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Schmelzp. 177—178° [13])[14]). Man stellt es dar, indem man 1 g Fucose + 2 g salzsaures Phenylhydrazin + 40 g H_2O zum Sieden erhitzt, bis der gebildete Niederschlag wieder in Lösung geht (1½ Stunden); dann bildet sich ein neuer Niederschlag von reinem Fucosazon. Schmelzp. 177°. Gelbe Krystalle[15]).

Fucose-methylphenylhydrazon $C_{13}H_{10}N_2O_4 = C_6H_{12}O_4 : N_2(C_6H_5)(CH_3)$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 177° (179°). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +3{,}6°$ [(c = 1,9). Pyridin][11]).

Fucose-benzyl-phenylhydrazon $C_{19}H_{24}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4 : N_2(C_6H_5)(C_7H_7)$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 173° (179°). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +9{,}1°$ (Pyridin).

Fucose-diphenylhydrazon $C_6H_{12}O_4 : N_2(C_6H_5)_2$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 198—199°. Löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, Äther.

Fucose + HCN ergibt **Fucohexonsäure** (s. diese).

---

1) Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1195 [1897]; Chem.-Ztg. **26**, Rep. 141 [1902].

2) Welbel u. Zeisel, Chem.-Ztg. **19**, 814 [1895].

3) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2098 [1900].

4) Tollens u. Widtsoe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 132 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 70 [1900]. — Tollens u. Müther, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **54**, 59 [1904]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 306 [1904]. — Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **30**, 20 [1905].

5) Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1783 [1908].

6) Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1195 [1897]; Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 229 [1897]. — Mayer u. Tollens, Journ. f. Landw. **55**, 261 [1907]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **1907**, 620; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2441 [1907].

7) Tollens u. Widtsoe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 141 [1900]. — Oshima, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 42 [1902]. — Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **45**, 305 [1892]. — W. Mayer u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2434 [1907]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **1907**, 621.

8) Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2009 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 591.

9) Tollens u. Müther, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **54**, 67 [1904].

10) Mayer u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2441 [1907].

11) Tollens u. Müther, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **54**, 67 [1904]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 306 [1904].

12) Tollens u. Widtsoe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 132 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 70 [1900].

13) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 311 [1904].

14) Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3859 [1904].

15) Mayer u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3021 [1905]. — Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **30** [1905].

Rhamnose, Isodulcit.

Mol.-Gewicht 164.
Zusammensetzung: 43,90% C, 7,32% H, 48,78% O.

$$C_6H_{12}O_5.$$

```
  CHO
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
 OHCH
   |
  C · HOH
   |
  CH3
```

Vorkommen: Rhamnose ist frei in der Natur kaum je beobachtet worden, sie soll vielleicht in Palmweinen vorkommen[1]). Dagegen ist sie weitverbreitet in glucosidartiger Form, z. B. als Quercitrin[2])

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{21}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7},$$

als Rhamnetin $C_{16}H_{12}O_7$ und Rhamnazin $C_{17}H_{14}O_7$, im Frangulin $C_{21}H_{20}O_9$ [3]), im Datiscin[4]) $C_{21}H_{24}O_{11}$, im Glycyphyllin, Myricitrin, Baptisin, Fisetin[5]), Uabain[6]), Acocantherin, Strophanthin; im Kämpferitrin $C_{24}H_{30}O_{14}$ usw.[7]).

Darstellung: Quercitrin wird mit verdünnter H_2SO_4 gespalten, dann wird mit $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert, eingeengt und zuletzt mit Alkohol gefällt. Die Reinigung geschieht durch H_2O oder Alkohol[8]).

Nachweis der Rhamnose: a) allein. Rhamnose zeigt ein starkes Reduktionsvermögen für Fehling-, Silber- usw. Lösungen. Mit H_2SO_4 und α-Naphthol tritt eine violettblaue Farbe auf[9]). Mit Thymol erhält man eine karmoisinrote Lösung[9]); ferner gibt Rhamnose Färbungen mit Phloroglucin, Orcin usw.[10]). 1 g Rhamnose gibt unter bestimmten Bedingungen genau 0,15 g Rhamnosephenylosazon[11]). Mit Anilin + Eisessig bildet Rhamnose gefärbte Methylfurfurolamine[12]).

b) Nachweis im Harn[13]). Rhamnose + Naphthoresorcin + HCl gibt eine violettblaue Lösung mit grüner Fluorescenz[14]).

c) Neben Arabinose oder Xylose. Die Xylose wird als Bariumverbindung abgeschieden und im Filtrat wird die Rhamnose bestimmt[15]). Man mißt die Menge des bei der Destillation mit H_2SO_4 gebildeten Furols (colorimetrisch); im Licht wird dann nach mehreren Tagen das Furanilin, das aus den Pentosen stammt, zerstört, das durch die Rhamnose gebildete Methylfuranilin nicht, mit HCl erhält man dann das rote Methylfuranilinchlorhydrat[16]). Phloroglucinmethode (s. bei Fucose)[17]).

---

[1]) Martelli, Chem.-Ztg. **23**, Rep. 177 [1893].

[2]) Rigaud, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **90**, 283 [1854]. — Hlasiwetz u. Pfaundler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 362 [1863]. — Liebermann, Hörmann u. Berend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 328 [1874].

[3]) Schwabe, Chem.-Ztg. **12**, Rep. 229 [1882]. — Thorpe u. Miller, Journ. Chem. Soc. **61**, 1 [1892].

[4]) Schunk u. Marchlewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **277**, 261 [1893]; **278**, 329 [1894].

[5]) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1734 [1886].

[6]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 346 u. 1208 [1898].

[7]) Perkin, Proc. Chem. Soc. **22**, 199 [1906].

[8]) Liebermann u. Hörmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 952 [1878]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 323 [1879].

[9]) Rayman, Bulletin de la Soc. chim. [2] **47**, 668 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2046 [1888].

[10]) Molisch u. Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **22**, 690 [1901]. — Bial, Chem.-Ztg. **26**, Rep. 92, 143 [1902].

[11]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 799 [1891].

[12]) R. u. O. Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **106**, 323 [1905].

[13]) Jacksch, Zeitschr. f. Heilkunde **27**, 267.

[14]) Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1783 [1908].

[15]) Suleiman Bey, Chem. Centralbl. **1900**, I, 804.

[16]) Chalmot, Amer. Chem. Journ. **15**, 276 [1893].

[17]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 229 [1902]; Chem.-Ztg. **26**, Rep. 141 [1902].

Bestimmung der Rhamnose: Mittels Fehlingscher Lösung[1]. 10 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen 0,0522 g Rhamnose (3 Minuten kochen). Ferner kann die Menge der Rhamnose durch die Bestimmung des gebildeten Methylfurols quantitativ festgestellt werden[2].

Physiologische Eigenschaften: Rhamnose wird bei Verabreichung per os im allgemeinen relativ gut verwertet. Ein Kaninchen schied nach Eingabe von 30 g nur 4 g wieder im Harn aus[3]. Ein Hungertier vermochte dagegen von 20 g nur 8,9 zu verbrauchen[4]. Hunde verwerten die Rhamnose viel schlechter[5]. Ein gesunder Mensch schied nach Einnahme von 99 g im Harn wieder 7,8 g aus[6], bei subcutaner Zufuhr von 20 g wurden im Harn 11,9 g wiedergefunden[7]. Auch der Diabetiker vermag die Rhamnose gut zu verwerten (von 50 g wurden z. B. 9, ein anderes Mal nur 4 g wieder ausgeschieden[8]. Ein Übergang von Rhamnose in Glykogen oder Fett ist nicht nachweisbar[9].

Physikalische und chemische Eigenschaften: a) Rhamnose-Hydrat. Monokline lange Krystalle (wasserhaltig) krystallisieren aus Wasser oder aus Alkohol. Achsenverhältnis[10] $a : b : c = 1{,}2323 : 1 : 0{,}8382$, $\beta = 52° 43'$ oder $a : b : c = 0{,}9996 : 1 : 0{,}8381$, $\beta = 54° 44^1/_2'$. Schmelzp.: bei langsamem Erhitzen bei 70° beginnendes Schmelzen, bei raschem Erhitzen bei 105°[11]. Spez. Gew. 1,4708[12]. Verbrennungswärme: bei konstantem Vol. für 1 g 3909,2 cal., für 1 g-Mol. 711,5 Cal., bei konstantem Druck für 1 g-Mol. 711,8 Cal. Die Bildungswärme beträgt 335,2 Cal.[13]. Das Hydrat ist gut löslich in kaltem und heißem Wasser, wenig in kaltem, gut in heißem Alkohol; es auch ziemlich gut löslich in Methyl-, Amyl-, Isobuthylalkohol[14][15]. Die Drehung wird je nach Konzentration, Alter, Lösungsmittel sehr verschieden gefunden. Diese Verschiedenheit soll bedingt sein durch eine α-Modifikation, β-Modifikation und γ-Modifikation (s. diese). So ist z. B. gefunden worden: $[\alpha]_D = +8°$[16], $[\alpha]_D = +8{,}04°$[17], $[\alpha]_D = +8{,}07°$[14], $[\alpha]_D = +8{,}20°$[18], $[\alpha]_D = +8{,}61°$[12], $[\alpha]_D = +8$ bis $9°$[19]. Ganz frisch bereitete Lösungen zeigen anfangs Linksdrehung, später Rechtsdrehung[20] $[\alpha]_D$ nach 2 Minuten $= -5°$, $[\alpha]_D$ nach 5 Minuten $= -3{,}11°$, $[\alpha]_D$ nach 9 Minuten $= \pm 0°$, $[\alpha]_D$ nach 66 Minuten $= +8{,}56°$ (konstant). Rhamnoselösungen in Alkohol zeigen auch eine Drehung, und zwar Rechts- oder Linksdrehung je nach der Konzentration[21]. In abs. Alkohol ist $[\alpha]_D^{20} = -11{,}4°$, in 66,66 proz. Alkohol ist $[\alpha]_D = +0$,

---

[1] Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1311 [1885]. — Rayman u. Kruis, Bulletin de la Soc. chim. [2] **48**, 632 [1887].

[2] Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1195 [1897]; Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 229 [1898/99].

[3] Frentzel, Archiv f. d. ges. Physiol. **56**, 273 [1894].

[4] Brasch, Zeitschr. f. Biol. **50**, 114 [1907].

[5] Cremer, Zeitschr. f. Biol. **29**, 484 [1882].

[6] Lindemann u. May, Archiv f. klin. Medizin **56**, 283 [1896].

[7] Voit, Archiv f. klin. Medizin **58**, 523 [1897].

[8] Jacksch, Archiv f. klin. Medizin **63**, 612 [1899].

[9] Cremer, Zeitschr. f. Biol. **42**, 428 [1901].

[10] Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1318 [1885]. — Liebermann, Hörmann u. Hirschwald, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 330 [1878].

[11] Berend, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1354 [1878]. — Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1311 [1885]; **20**, 294, 1187 [1887].

[12] Rayman, Bulletin de la Soc. chim. [2] **47**, 668 [1887].

[13] Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **45**, 305 [1892].

[14] Liebermann u. Hörmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 952 [1878]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 323 [1879].

[15] Rayman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2046 [1888]. — Dehn, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **15**, 564 [1865].

[16] Dehn, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **15**, 564 [1865].

[17] Berend, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1354 [1878].

[18] Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1311 [1885]; **20**, 294, 1187 [1887].

[19] Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3102 [1890].

[20] Jacobi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 170 [1893]. — Parcus u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **257**, 171 [1890]. — Schnelle u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 61 [1892]. — Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 195 [1896]. — Gernez, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 1150 [1895].

[21] Rayman u. Kruis, Bulletin de la Soc. chim. [2] **48**, 632 [1887]. — Rayman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2046 [1888].

in noch verdünnterem Alkohol ist $[\alpha]_D = +$ je nach der Konzentration. In Amyl- und Isobuthylalkohol ist auch Linksdrehung, in Isopropylalkohol Rechtsdrehung vorhanden. Natrium- und Ammoniummolybdat steigern die Drehung. Ammoniak verhindert die Multirotation[1]). Cu-Salze in alkalischer Lösung beeinflussen die Drehung sehr, oft unter Umkehrung der Drehungsrichtung. Mit NH_3 und $Zn(OH)_2$ [2]) entsteht aus Rhamnose beim Stehen im zerstreuten Tageslicht α-Methylimidazol und μ-α-Dimethylimidazol (also muß bei der Zersetzung der Rhamnose neben Methylglyoxal aus Formaldehyd auch Acetaldehyd gebildet werden).

b) Rhamnose (wasserfrei). Rhamnose-Hydrat verliert sein Molekül H_2O bei 105 bis 110° [3]). Weiße Nadeln (aus Aceton). Schmelzp. 122—126° [4]). Die Verbrennungswärme bei konst. Volumen[5]) für 1 g ist 4379,3 cal., für 1 g-Mol. 718,2 Cal., bei konst. Druck[6]) für 1 g-Mol. 718,5 Cal. Bildungswärme 259,5 Cal. Das Anhydrid ist gut löslich in H_2O und Alkohol. Es findet ein leichter Übergang des Anhydrids in das Hydrat statt. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +9{,}43°$ [7]), $[\alpha]_D^{20} = +8{,}7°$ [7]). Multirotation findet nach einigen Autoren nicht, nach den Angaben von Fischer jedoch sicher statt. Die Drehung nach einer Minute ist nach Fischer $[\alpha]_D^{20} = +31{,}5$, nach 30 Minuten $[\alpha]_D^{20} = +18{,}5$ [5]). Die Drehung in Alkohol ist anfangs rechts, später links.

α-Rhamnose (s. oben)[8]). Entsteht beim Fällen einer Lösung, bestehend aus Rhamnose 1 T., Wasser 0,5 T., Alkohol 5 T. mit 9 T. Äther krystallinisch, $[\alpha]_D = -7°$.

β-Rhamnose.[8]) Entsteht aus der Mutterlauge von α-Rhamnose durch mehr Äther. Sie krystallisiert mit Krystallwasser (1/2 Mol.). Die Drehung ist anfangs $[\alpha]_D = +10{,}29°$, nach einer Stunde $[\alpha]_D = +9{,}6°$. Die alkoholische Lösung geht in die α-Form über.

γ-Rhamnose. Entsteht aus der wasserhaltigen β-Rhamnose beim Erhitzen. Krystalle. Schmelzp. 108°. Die Drehung ist anfangs $[\alpha]_D = +22{,}8°$, später $+10{,}10°$ (diese Form ist nach Fischer[5]) identisch mit seiner wasserfreien Rhamnose).

Bei der Reduktion[9]) liefert Rhamnose Rhamnit (s. diesen). Bei der Oxydation mit Br[10]) erhält man Rhamnonsäure (s. diese) resp. Rhamnonsäurelacton (s. dieses). Bei der Oxydation mit HNO_3[11]) entsteht CO_2, Ameisensäure, Oxalsäure, l-Trioxyglutarsäure (s. diese). Bei der Oxydation mit H_2O_2 und Eisensalzen[12]) entsteht Rhamnoson (s. dieses). Bei der Oxydation mit Silberoxyd[13]) entstehen Aldehyd und Essigsäure (1 Mol. Essigsäure aus 1 Mol.

---

[1]) Schulze u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 49 [1892]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **42**, 750 [1892]. — Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 134 [1895]. — Großmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **1905**, 1058; **1906**, 1024.

[2]) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 799 [1907].

[3]) Dehn, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **15**, 564 [1865]. — Schützenberger, Annales de Chim. et de Phys. [4] **15**, 118 [1868]. — Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1186 [1887].

[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1162 [1895]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **34**, 201 [1895].

[5]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 325 [1896].

[6]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **45**, 305 [1892].

[7]) Jacobi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 170 [1893]. — Parcus u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **257**, 171 [1890]. — Schnelle u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 61 [1892]. — Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 195 [1896]. — Gernez, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 1150 [1895].

[8]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 86 [1896]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 195 [1896].

[9]) Rayman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2046 [1888]. — Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1657 [1888]. — Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3103 [1890].

[10]) Rayman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2046 [1888]. — Will u. Peters, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1814 [1888]; **22**, 1704 [1889]. — Schnelle u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 68 [1892]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **42**, 744 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2992 [1890]. — Fischer u. Herborn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1962 [1896].

[11]) Will u. Peters, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1699 [1889].

[12]) Morrell u. Crofts, Journ. Chem. Soc. **77**, 1219 [1900]; Proc. Chem. Soc. **19**, 208 [1903].

[13]) Herzig, Monatshefte f. Chemie **12**, 177 [1891].

Rhamnose). Mit H_2SO_4 [1]) entsteht aus Rhamnose δ-Methylfurol. Mit HCl [2]) entstehen viel Humus- und Ameisensäure. Mit Alkali [3]) beobachtet man Gelbfärbung und Zersetzung.

Gärung: Der alkoholischen Gärung ist die Rhamnose unfähig. Einige Milchsäurefermente vergären Rhamnose zu d, l-Milchsäure und Essigsäure [4]). Auch einige Bacillen aus Faeces und Preßhefe [5]) bewirken Vergärung.

Derivate: Rhamnose-trinitrat $C_6H_9O_{11}N_3 = C_6H_9(NO_2)_3O_5$. Amorph. Schmelzp. gegen 100°. Unlöslich in H_2O, löslich in Äther, explosiv [3]).

Rhamnose-tetranitrat $C_6H_8O_{13}N_4 = C_6H_8(NO_2)_4O_5$. Rhombisch-hemiedrische Krystalle [6]). Schmelzp. 135° (unter Gasentwicklung). Die Krystalle zerfallen allmählich unter Oxalsäurebildung. Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -68{,}40$ (c = 2,3; Methylalkohol). Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung ist vorhanden.

Rhamnose-acetat. [7]) Entsteht durch Acetylieren der Rhamnose.

Rhamnose-benzoat. [7]) Entsteht durch Benzoylieren der Rhamnose.

Acetochlor-rhamnose, amorph [8]).

Rhamnose-äthyl-mercaptal $C_{12}H_{26}O_4S_2 = C_6H_{12}O_4(SCH_2C_2H_5)_2$. Darstellung wie bei l-Arabinose (s. diese) [9]). Glänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp. 135—137°. Löslich in heißem H_2O.

Rhamnose-benzyl-mercaptal $C_{20}H_{26}O_4S_2 = C_6H_{12}O_4(SCH_2C_6H_5)_2$. Rhombische Tafeln [10]). Schmelzp. 125°. Löslich in abs. Alkohol.

Rhamnose-monoformal oder **Monoformal-methylen-rhamnosid.** Weiße Krystalle [11]). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +18°$ (c = 0,4). Schmelzp. 76°.

Rhamnose-benzaldehyd. Sirup, linksdrehend [12]).

Rhamnose-dibenzal. Krystalle. Schmelzp. 128°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +56°$ (Methylalkohol [13]).

Rhamnose-imin $C_6H_{13}NO_4$. Aus Rhamnose (3 g) und methylalkoholischem Ammoniak (10 ccm) tritt eine langsame Abscheidung der Verbindung $(C_6H_{13}NO_4)_2 + CH_3OH$ ein, die unter NH_3-Abspaltung und Zersetzung den Methylalkohol im Vakuum verliert. Schmelzp. (des reinen Imins) 116° (aus CH_3OH). Löslich in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +38°$. Zersetzt sich mit Säuren in die Komponenten. In äthylalkoholischem Ammoniak erhält man die Additionsverbindung $(C_6H_{13}NO_4)_2 + C_2H_5OH$ [14]). Weiße Nadeln (aus abs. Alkohol). Löslich in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +28°$. Sehr unbeständig.

Rhamnose-oxim $C_6H_{12}O_4 \cdot NOH$. Aus den Komponenten (77 g salzsaures Hydroxylamin werden in 25 ccm H_2O gelöst und mit 25 g Natr. in 300 ccm abs. Alkohol versetzt, filtriert und dazu 182 g Rhamnosehydrat gebracht). Das Oxim krystallisiert in Tafeln [15]). Schmelzp. 128°. Löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20}$ im Anfang $= +7°$, $[\alpha]_D^{20}$ nach 20 Stunden $= +13{,}7°$ (konstant).

[1]) Tollens u. Bieler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 110 [1890]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1236 [1888]. — Hill u. Jennings, Amer. Chem. Journ. **15**, 159 [1893]. — Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 229 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1195 [1897].

[2]) Rayman, Bulletin de la Soc. chim. [2] **47**, 760 [1887]. — Schnelle u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 68 [1892].

[3]) Dehn, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **15**, 564 [1865].

[4]) Tate, Journ. Chem. Soc. **63**, 1263 [1893].

[5]) Capaldi u. Proskauer, Chem. Centralbl. **1897**, I, 329. — Stoklasa u. Czerny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4058 [1903]. — Bendix, Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 302.

[6]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

[7]) Rayman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2046 [1888].

[8]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **25**, 200 [1899].

[9]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 678 [1894].

[10]) Lawrence, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 548 [1896]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **36**, 135 [1896].

[11]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 159 [1903].

[12]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Amst. Akad. **1900**, 373.

[13]) Van Ekenstein, Amst. Akad. **1903**, 658.

[14]) Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 134 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3082 [1895].

[15]) Jacobi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 699 [1891]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1380 [1896].

Rhamnose-thiosemicarbazon, wie l-Arabinose-thiosemicarbazon, dem es analog ist[1]).

Rhamnose-semicarbazon $C_7H_{15}O_5H_3 + \frac{1}{2} H_2O$. Bildet sich aus den Komponenten in Alkohol resp. Wasser[2]). Große Krystalle. Schmelzp. 183°. Multirotation. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +50°$ (nach 120 Stunden) $+75°$ (sofort). Wenig löslich in Wasser. Zersetzungsp. 169—170° (Kahl)[3]).

Rhamnose-diazin $C_{18}H_{32}O_8H_2 = C_5H_{11}O_4 - CH \left[N = C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 - COOC_2H_5 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix} \right]^2$). Bildet sich beim Vermischen von Ammoniak (2 Mol.), Acetessigäther (2 Mol.) und Rhamnose (1 Mol.)[4]). Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 186°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Chloroform, unlöslich in Äther. Mit H_2SO_4 entsteht Rückbildung der Komponenten. Reduziert Fehlingsche Lösung.

Rhamnose-phenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4—N = NHC_6H_5$. Entsteht aus den alkoholischen Lösungen der Komponenten oder durch Erwärmen einer Mischung aus Rhamnose (1 T.), Wasser (1 T.), Phenylhydrazin (1 T.)[5]). Farblose Blättchen. Schmelzp. 159°. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +54,2°$. **Tanret** beobachtete (in 80proz. Alkohol) $[\alpha]_D = 27°$ (isomere Form?).

Rhamnose-p-bromphenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_4N_2Br = C_6H_{12}O_4 \cdot N_2HC_6H_4Br$. Rhomboedrische Krystalle. Schmelzp. 167°[6]). Löslich in warmem H_2O.

Rhamnose-p-nitrophenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_6N_3$. Gelbe Nadeln[6]). Schmelzp. 186°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +21,4°$.

Rhamnose-m-nitrophenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_6N_3$. Rotgelbes Krystallpulver, Schmelzp. 104—105°. Löslich in Alkohol[7]).

Rhamnose-o-nitrophenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_6N_3$. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp. 151°[7]).

Rhamnose-α-methylphenylhydrazon.[8]) Weiße Krystalle. Schmelzp. 124°. Löslich in abs. Methylalkohol, wenig löslich in H_2O und Äthylalkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -0,3°$ (c= 0,5), $[\alpha]_D = -0,7°$ (c = 4).

Rhamnose-α-äthylphenylhydrazon.[8]) Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 123°. Löslich in abs. Methylalkohol. Die Drehung (Methylalkohol) ist $[\alpha]_D = -11,6°$.

Rhamnose-α-amylphenylhydrazon.[8]) Hellbraune Krystalle. Schmelzp. 99°. Löslich in abs. Methylalkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -6,4°$ (Methylalkohol).

Rhamnose-α-allylphenylhydrazon.[8]). Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 135°. Löslich in abs. Methylalkohol. Zeigt keine Drehung.

Rhamnose-α-benzoylphenylhydrazon.[8]) HellgelbeKrystalle. Schmelzp. 121°. Löslich z. T. in Alkohol, sehr leicht löslich in abs. Methylalkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -6,4°$ (abs. Alkohol), $[\alpha]_D = -2,10°$ (Eisessig).

Rhamnose-diphenylhydrazon $C_6H_{12}O_4 \cdot N = N(C_6H_5)_2$. Bildet sich aus den Komponenten beim Zusammenbringen von Rhamnose (1 T.) und Diphenylhydrazin (1½ T. in Alkohol) unter Erwärmung[9]). Prismen. Schmelzp. 134°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Rhamnose-β-naphthylhydrazon. Braune Nadeln. Schmelzp. 170°. Löslich in abs. Methylalkohol, schwer löslich in H_2O und Äthylalkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +8,4°$ (abs. Alkohol), $[\alpha]_D = -11,8°$ (Eisessig).

---

[1]) Neuberg u. Neimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2056 [1902].

[2]) Maquenne u. Goodwin, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 1075 [1904].

[3]) Kahl, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1904**, 1091.

[4]) Rayman u. Chodounsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 304 [1889]. — Rayman u. Pohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3247 [1889].

[5]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566 [1887]. — Jacobi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 170 [1893]. — Rayman, Bulletin de la Soc. chim. [2] **47**, 668 [1887]. — Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 290 [1902]. — Votoček, Chem.-Ztg. **26**, 141 [1902] (Bildung von Methylfurfurol beim Destillieren des Hydrazons).

[6]) Morrel u. Crofts, Proc. Chem. Soc. **19**, 208 [1904].

[7]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 434 [1903]. — Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3665 [1908].

[8]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 226 [1896].

[9]) Stahel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 242 [1890].

Rhamnose-phenylosazon $C_6H_{10}O_3(N_2HC_6H_5)_2$. Entsteht aus den Komponenten beim Erwärmen[1]). Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp. 180° (Zersetzung, Gasentwicklung). Leicht löslich in Aceton, schwerer löslich in Alkohol und Eisessig. Reduziert Fehlingsche Lösung. Drehung in Pyridin-Alkohol $[\alpha]_D = +1,24°$.

Rhamnose-p-nitrophenylosazon $C_{18}H_{20}O_7N_6$. Wird aus den Komponenten[2]) dargestellt, und zwar aus Rhamnose (1 T.) und Hydrazin (4 T. in verdünnter HCl). Zinnoberrote Nadeln. Schmelzp. 208° (Zersetzung). Löslich in NaOH mit blauer Farbe, die beim Erwärmen ins Violett umschlägt.

Rhamnose-p-bromphenylosazon $C_{18}H_{20}O_3N_4Br_2$. Bildet sich aus Rhamnoson und dem Hydrazin[3]). Gelbe Nadeln. Schmelzp. 215°. Löslich in Weingeist, Benzol.

Dibenzalrhamnose. Entsteht aus Rhamnose, Benzaldehyd unter Zusatz von P_2O_5, unter beständigem Umrühren. Umkrystallisieren aus Methylalkohol[4]). Große Krystalle. Schmelzp. 128°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +56,3°$ (Methylalkohol). mit H_2SO_4 tritt langsame Hydrolyse ein.

Dimethylrhamnose $C_6H_{10}O_2(OCH_3)_2$. Bildet sich aus Dimethylacetonrhamnosid durch Hydrolyse mit 3 proz. wässeriger HCl bei 100°[5]). Bernsteingelber Sirup. Drehung schwach rechts. Löslich in Alkohol, Wasser, unlöslich in Äther.

Dimethylrhamnose-Phenylhydrazon $C_{14}H_{22}O_4N_2$. Prismen. Schmelzp. 159—160°.[5])

Trimethylrhamnose $C_6H_9O(OCH_3)_3$. Entsteht aus Trimethylmethylrhamnosid mit verdünnter HCl. Sirupöse Flüssigkeit[5]). Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther.

Trimethylrhamnose-Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}ON_2(OCH_3)_3$. Prismen. Schmelzp. 126—128°.[5])

Rhamnose-cyanhydrin. Ist gleich dem Nitril der α-Rhamnohexonsäure[6]), s. diese. Das Cyanhydrin ist sehr unbeständig.

Natrium-rhamnosat $C_6H_{12}O_6Na_2$. Fällt aus abs. alkoholischer Rhamnoselösung beim Zusatz von Natriumalkoholat aus[7]). Krystallinisches Pulver, zersetzlich.

Bleirhamnosat. Bildet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen des Zuckers und Bleiessigs.

Isorhamnose.

Mol.-Gewicht 164.

Zusammensetzung: 43,90% C, 7,32% H, 48,78% O.

$C_6H_{12}O_5$.

```
   CHO
    |
OHCH
    |
   HCOH
    |
OHCH
    |
   CHOH
    |
   CH3
```

Vorkommen: Ein natürliches Vorkommen der Isorhamnose ist bis jetzt nicht bekannt.

Darstellung: Entsteht aus dem Rhamnonsäurelacton[8]) durch Umlagerung beim Erhitzen mit Pyridin auf 150—160° zu Isorhamnonsäure und Reduktion des Lactons.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup[8]) von süßem Geschmack. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Drehung (Wasser) beträgt $[\alpha]_D = -30°$. Mit Säuren erwärmt bildet sich δ-Methylfurol. Bei der Oxydation entsteht Isorhamnonsäure (s. diese).

---

[1]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1091 [1887]. — Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1186 [1887]. — Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 97 [1889]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3384 [1899].

[2]) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2099 [1900].

[3]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1657 [1888]. — Will u. Peters, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1813 [1888].

[4]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 153 [1906].

[5]) Purdie u. Young, Proc. Chem. Soc. **22**, 201 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 1194 [1906]. — Irvine, Biochem. Zeitschr. **22**, 369 [1909].

[6]) Liebermann u. Hamburger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1186 [1879]. — Schunck u. Marchlewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 349 [1894].

[7]) Morrel u. Crofts, Proc. Chem. Soc. **19**, 208 [1903].

[8]) Fischer u. Herborn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1961 [1896].

Derivate: **Isorhamnose-äthyl-mercaptal** $C_{10}H_{22}O_4S_2 = C_6H_{12}O_4 \cdot (SC_2H_5)_2$. Krystalle. Schmelzp. 98°. Leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Ligroin und Äther.

Isorhamnose-phenylhydrazon. Sehr leicht löslich; rein noch nicht dargestellt.

Isorhamnose-phenylosazon. Identisch mit Rhamnose-Phenylosazon (s. dieses).

Isorhamnose-cyanhydrin. Es existieren 2 stereoisomere Nitrile.

Chinovose.

Mol.-Gewicht 164.

Zusammensetzung: 43,913% C, 7,317% H, 48,770% O.

$$CH_3-(CHOH)_4-COH = C_6H_{12}O_5.$$

Vorkommen: Kommt in Form des Äthyl-chinovosids[1][2]) $C_6H_{11}O_5C_2H_5$ (s. dieses) in gewissen Rinden vor.

Darstellung: Man behandelt Äthyl-chinovosid mit 3 T. 5proz. H_2SO_4 während 1½ Stunden in der Wärme, dann gießt man in Wasser verjagt den gebildeten Alkohol, entfärbt und neutralisiert mit $CaCO_3$. Man entfernt noch vorhandene Spuren von Chinovosid durch Ausschütteln mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblicher Sirup[3]). Geschmack süßlich-bitter. Drehung: stark rechts. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Mit Alkalien tritt Gelbfärbung ein. Verdünnte Säuren liefern δ-Methylfurol, Brom oxydiert zu einer einbasischen Säure. Fehlingsche Lösung wird reduziert.

Derivate: **Chinovose-osazon** $C_{18}H_{22}N_2O_3 = C_6H_{10}O_3(N_2HC_6H_5)_2$. Bildet sich aus den Komponenten[2]). Gelbe Nadeln (Alkohol). Schmelzp. 193—194° (Gasentwicklung). Leicht löslich in warmer Essigsäure, mit rauchender HCl entsteht daraus das **Oson,** das löslich in heißem Eisessig, wenig löslich in Alkohol ist.

Rhodeose (als optischer Antipode der Fucose erkannt).

Mol.-Gewicht 164.

Zusammensetzung: 43,913% C, 7,317% H, 48,770% O.

$$C_6H_{12}O_5.$$

$$\begin{array}{c} \quad\;\; OH \;\; H \;\;\; H \\ COH-C-C-C-CH\cdot OH-CH_3 \\ \quad\;\; H \;\; OH \; OH \end{array}$$

Vorkommen: Kommt als Glucosid (Convulvin oder Rhodeoretin) in der Jalapenwurzel[4]) vor. Convulvin wird durch alkalische Hydrolyse in Methyläthylessigsäure und 2 Glucosidsäuren gespalten; die krystallinische Convulvinsäure und die amorphe Purginsäure. Erstere liefert bei der sauren Hydrolyse Convulvulmolsäure, d-Glucose, Rhodeose und Rhamnose[5]).

Darstellung: Aus Convulvin[4]). 50 g Convulvin werden mit 375 ccm gesättigter Barytlösung behandelt, das Ba wird durch CO_2 und H_2SO_4 entfernt, sodann wird Wasserdampf durch das Gemenge geleitet und mit Bleiessig gefällt. Dann findet ein Zersetzen der Bleiverbindung mit H_2S und Eindampfen im Vakuum statt; der vorhandene Traubenzucker wird vergoren, der Rückstand wird über das Methylphenylhydrazon gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln[4]). Geschmack süß. Löslich in H_2O, schwerer löslich in Alkohol. Die Drehung nach 3 Minuten beträgt $[\alpha]_D^{20} = +86,48°$, nach 24 Stunden $[\alpha]_D^{20} = +75,2°$ (konstant). Mit HCl wird δ-Methylfurol gebildet. Die Rhodeose reduziert Fehlingsche Lösung. Bei der Oxydation mit Brom entsteht Rhodeonsäure $C_6H_{12}O_6$ (s. diese).

---

[1]) Hlasiwetz u. Gilm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 181 [1859] (Annahme eines Chinovits). — Liebermann u. Giesel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 935 [1883]; **17**, 872 [1884]. — Oudemans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2770 [1882].

[2]) Fischer u. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2415 [1893] (Aufklärung über die Natur des Chinovits als Chinovosid).

[3]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **24**, 239 [1900].

[4]) Taverne, Chem. Centralbl. **1895**, I, 56. — Hoehnel, Archiv d. Pharmazie **234**, 647 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, I, 418. — Preis, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 586 [1899]. — Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **24**, 248 [1900]; **25**, 297 [1901]; **27**, 15 [1903]. — Votoček u. Vondraček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **27**, 257 [1903]. — Mayer u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2434 [1907]. — Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2009 [1909]. — Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3859 [1904]; **43**, 469 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1130.

[5]) Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 476 [1910]; Chem.-Ztg. **34**, Rep. 185 [1910].

Derivate: **Rhodeose-p-bromphenylhydrazon** $C_{12}H_{17}O_4N_2Br = C_6H_{12}O_4N_2C_6H_5Br$. Gelbliche, seidenglänzende, kleine Nadeln. Schmelzp. 189°. Löslich in Alkohol.

Rhodeose-methylphenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4N_2<{CH_3 \atop C_6H_5}$. Entsteht aus den Komponenten in alkoholischer Lösung. Farblose Nadeln. Schmelzp. 181°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Rhodeose-äthylphenylhydrazon $C_{14}H_{22}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4N_2<{C_2H_5 \atop C_6H_5}$. Farblose, glänzende Nadeln. Schmelzp. 193°. Löslich in Alkohol (96%).

Rhodeose-benzylphenylhydrazon $C_{19}H_{24}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4N_2<{C_6H_5 \atop C_7H_7}$. Bildet sich aus den Komponenten. Weiße Nadeln. Schmelzp. 179°. Löslich in heißem Alkohol.

Rhodeose-diphenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2O_4$. Entsteht aus den Komponenten und wird nach dem Kochen durch Zusatz von Äther abgeschieden. Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 199°. Schwer löslich in Alkohol.

Rhodeose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_3$. Gelbe Krystalle. Schmelzp. 176,5° [1]). Löslich in Aceton, etwas schwerer löslich in Alkohol.

Isorhodeose.

Mol.-Gewicht 164.

Zusammensetzung: 43,913% C, 7,317% H, 48,770% O.

$$C_6H_{12}O_5.$$

Vorkommen: Kommt wie die Rhodeose auch im Convulvin vor.

Darstellung: Entsteht durch Reduktion des Isorhodeonsäurelactons mit Na-Amalgam [3]). Sie entsteht ferner aus der Purginsäure (s. bei Rhodeose) bei der sauren Hydrolyse [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, der über konz. H_2SO_4 eine starre Masse bildet. Mit HCl destilliert erhält man ($12^1/_2$ proz.) Methylfurfurol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +20,3°$ (Wasser).

Derivate: **Isorhodeose-benzylphenylhydrazon.** Amorphe. leicht lösliche Masse. Mit Benzaldehyd tritt Spaltung ein.

Isorhodeose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_2O_4$. Gelbe Prismen. Schmelzp. 190°. Löslich in Alkohol.

Isorhodeose-p-bromphenylosazon. Gelbe Krystalle. Schmelzp. 183—184°.

Racemzucker aus Rhodeose und Fucose.

Darstellung: Entsteht beim Vermengen der beiden Komponenten zu gleichen Teilen [4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle (aus Alkohol) [4]). Schmelzp. 161°, wasserlöslich, zeigt keine Rotation. Diese Verbindung hat eine geringere Löslichkeit als jede der Komponenten (5,4 mal geringer). Kryställchen.

Derivate: **Phenylosazon** $C_{18}H_{22}N_2O_4$. Schmezlp. 187° [4]).

Methylpentosen unbekannter Konstitution.

Antiarose $C_6H_{12}O_5$. Dieser Zucker ist ein Isomeres der Rhamnose. Er entsteht bei der Hydrolyse des Antiarins, das aus dem Milchsaft von Antiara toxicaria gewonnen wird. Dieses Kohlehydrat ist bis jetzt nur als Sirup erhalten worden, der leicht in Wasser und Chloroform löslich ist. Es ist eine Aldose, die mit Brom oxydiert eine Säure, **Antiaronsäure,** liefert, die gut krystallisiert, bei 180° sintert und die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -30°$ zeigt. Mit Calcium erhält man ein gut ausgebildetes Salz $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$ [5]).

Harnmethylpentose. Ein solcher Zucker, über den nähere Einzelheiten fehlen, wurde gelegentlich im Harn gefunden. Mit Baryt tritt keine Ausfällung ein [6]).

Eiweißmethylpentose. Wird Hühnereiweiß der Hydrolyse unterworfen, so erhält man einen Zucker, der seiner Formel nach, $C_6H_{12}O_5$, eine Methylpentose ist. Er bildet Krystalle

---

[1]) Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3859 [1904].

[2]) Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 476 [1910]; Chem.-Ztg. **34**, Rep. 185 [1910].

[3]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **28**, 209 [1904].

[4]) Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3859 [1904]; Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **29**, 230 [1904].

[5]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **234**, 438 [1896].

[6]) Bergell u. Blumenthal, Chem. Centralbl. **1900**, I. 518.

vom Schmelzp. 91—93°, ist wasserlöslich, rechtsdrehend und reduziert Fehlingsche Lösung. Das Osazon hat den Schmelzp. 181°. Bei der Destillation mit Säuren entsteht Methylfurol[1]) Auch aus anderen Eiweißstoffen ist ein ähnliches Kohlehydrat isoliert worden.

Digitalose $C_7H_{14}O_5$. Dieser Zucker ist vielleicht eine Dimethylpentose. Er entsteht bei der Hydrolyse des Glucosides Digitalin

$$\underset{\text{Digitalin}}{C_{35}H_{56}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Digitaligenin}}{C_{22}H_{30}O_3} + \underset{\text{Digitalose}}{C_7H_{14}O_5} + \underset{\text{Glucose.}}{C_6H_{12}O_6} + 2\,H_2O.$$

Rein ist dieses Kohlehydrat noch nicht dargestellt worden. Es bildet einen Sirup, der die Eigenschaften einer Aldose besitzt. Bei der Oxydation entsteht **Digitalonsäure** $C_7H_{14}O_6$. Diese bildet gut ausgebildete Krystalle und gibt mit Ca und Ag Salze. $C_7H_{14}O_6Ag$ resp. $(C_7H_{13}O_6)_2Ca$[2]). Digitalose bildet ein Osazon.

5. Hexosen.

A) Aldosen.

d-Glucose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
      COH
       |
   H—C—OH
       |
  OH—C—H
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
      CH2OH
```

Vorkommen: Glucose kommt frei in vielen Pflanzen vor und in den verschiedensten Teilen derselben (Rinde, Holz, Saft usw.[3]). Gebunden als Glucosid ist sie sehr verbreitet im Pflanzenreich und kann aus dieser esterartigen Form durch Behandlung mit Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten in Freiheit gesetzt werden. So tritt sie z. B. bei der Autolyse von Hefe auf[4]). Auch im Tierreiche ist die d-Glucose häufig zu finden. So ist sie z. B. im Blute nachgewiesen oder besser im Blutserum (s. unten). Das tierische Blut enthält im Durchschnitt folgende Mengen d-Glucose[5]): Ochsenblut 0,5—0,11%, Schafblut 0,05%, Kaninchenblut 0,08—0,107%, Hundeblut 0,08%. Ferner ist d-Glucose in vielen tierischen Flüssigkeiten und Geweben nachgewiesen, z. B. in Muskel und Leber[6]), im Chylus 0,1—0,2%, in der Lymphe 0,1—0,15%[7]), im Glaskörper[8]), in der Cerebrospinalflüssigkeit[9]) 0,05—1%, in

[1]) Weiß, Chem.-Ztg. **28**, 292 [1904]; Chem. Centralbl. **1898**, II, 1210.

[2]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2116 [1893]; **31**, 2454 [1899]; Archiv d. Pharmazie **230**, 250 [1899].

[3]) Vgl. über das Vorkommen der Glucose im Pflanzenreich die Spezialwerke z. B. Lippmann, Chemie der Zuckerarten. Bd. 1.

[4]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 398 [1907].

[5]) Pavy, Journ. Chem. Soc. **26**, 346 [1874]. — Otto, Archiv f. d. ges. Physiol. **35**, 467 [1885]. — Brasol, Archiv f. d. ges. Physiol. **1884**, 211. — Seegen, Archiv f. d. ges. Physiol. **34**, 388 [1884]. — Rose, Biochem. Centralblatt **2**, 62 [1903] (Kaninchenblut). — Ascher u. Rosenfeld, Biochem. Zeitschr. **3**, 335 [1907] (Blut enthält freien Zucker). — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **117**, 217 [1907]. — Mayer, Biochem. Zeitschr. **1**, 81 [1906]; **4**, 545 [1907]. — Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 500 [1905]; **144**, 1014 [1906]; **145**, 742 [1907]. — Oppler u. Rona, Biochem. Zeitschr. **13**, 121 [1908]. — Rona u. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **7**, 329 [1907]; **16**, 60, [1909]; **18**, 514, [1909] (vgl. auch quantitativen Nachweis).

[6]) Cl. Bernard, 1848. — Panormoff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 596 [1893]. — Külz, Archiv f. d. ges. Physiol. **24**, 52 [1881].

[7]) Dastre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 1366 [1895].

[8]) Kuhn, Archiv f. d. ges. Physiol. **41**, 200 [1887]. — Pantz, Zeitschr. f. Biol. **31**, 212 [1895].

[9]) Nawratzki, Chem. Centralbl. **1897**, 1238. — Panzer, Chem. Centralbl. **1899**, 722. — Zdarek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 202 [1902]. — Rossi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 183 [1903]. — Grimbert u. Coulaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 391 [1902].

serösen Exsudaten und Transsudaten[1]) zu 0,03—0,118%, in Eiter, Schweiß, Sputum[2]), im Fleisch[3]), im Speichel[4]). Der Speichel der Submaxillaris und der Parotis bei anästhetischen Katzen enthielt Glucose. Das Gesamtreduktionsvermögen des normalen Harnes entspricht einem Glucosewert von 0,238% bei Männern, 0,211% bei Frauen und 0,194% bei Kindern; hiervon kommen 17,8% auf Traubenzucker[5]). Im normalen Harn wird bis zu 0,003 bis 0,009% Glucose beobachtet[6]). Im pathologischen Harn wird Glucose oft beobachtet, so z. B. bei Paralyse usw.[7]), nach Narkosen z. B. unter der Wirkung von Chloroform, Chloral usw.[8]), nach Nervenreizung[9]), nach Pankreasexstirpation[10]), nach Duodenumexstirpation[11]), Unterbindung des Ductus thoracicus. Ferner wurde Glucosurie beobachtet beim Diabetes mellitus[12]), nach Injektionen von Phloridzin und Phloretin[13]), nach Behandlung mit Alkaloiden (Strychnin, Morphin, Cocain usw.)[14]), nach dem Einatmen von Dämpfen der salpetrigen Säure, Nitrobenzol, Amylnitrit usw.[15]), nach Phosphorvergiftungen sowie nach

---

[1]) Moscatelli, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 202 [1889]. — Hammarsten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 202 [1891]. — Pascheles u. Reichel, Chem.-Ztg. **20**, 160 [1896]. — Rotmann, Chem.-Ztg. **22**, 81 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, 998.

[2]) Bussenius, Chem.-Ztg. **20**, 130 [1896].

[3]) Niebel, Chem. Centralbl. **1892**, II, 63. — Gautier u. Landi, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1449 [1901]. — Cadéac u. Maignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1000, 1443 [1901]; **136**, 120 [1902]. (Am meisten Glucose im Herzmuskel.)

[4]) Carlson u. Ryan, Amer. Journ. of Physiol. **21**, 301 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 1846.

[5]) Ellinger, Handbuch der Biochemie **3**, 642 [1910].

[6]) Baisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 339 [1894]. — Lohnstein, Chem.-Ztg. **24**, 140 [1900]. — Breul, Chem.-Ztg. **21**, 272 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, II, 1153. — Müller u. Rosenfeld, Chem. Centralbl. **1888**, 1728. — Luther, Chem. Centralbl. **1891**, 1006; **1891**, II, 90. — Wedenski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 122 [1889]. — Ketel, Chem.-Ztg. **20**, 306 [1896]. — Allen, Chem. Centralbl. **1894**, II, 628. — Quinquaud, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 462 [1891]. — Platt, Amer. Chem. Journ. **19**, 388 [1897]. — Long, Amer. Chem. Journ. **22**, 309 [1899]. — Le Goff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 817 [1898]. — Patein u. Dufau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 375 [1899]. — Denigès, Chem.-Ztg. **27**, 618 [1903]. — O. u. R. Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **110**, 99 [1906]. — Wießler, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1547. — Großmann, Biochem. Zeitschr. **1**, 339 [1906]. — Porcher, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **24**, 155 [1907]. — Fischer u. Moore, Amer. Journ. of Physiol. **19**, 314 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1987. — Schöndorff, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 572 [1908].

[7]) Ewald, Chem.-Ztg. **20**, 810 [1896]. — Raiman, Biochem. Centralbl. **1**, 225 [1902].

[8]) Jaksch, Chem. Centralbl. **1887**, 415. — Albertoni, Chem. Centralbl. **1888**, 1244. — Ruschhaupt, Chem. Centralbl. **1900**, 1036. — Muller, Chem. Centralbl. **1901**, 1036. — Seelig, Chem.-Ztg. **27**, 58 [1903].

[9]) Külz, Archiv f. d. ges. Physiol. **24**, 97 [1881].

[10]) Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u Pharmakol. **58**, 271. — Hall, Amer. Journ. of Physiol. **18**, 283 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 1198. — Diamare, Centralbl. f. Physiol. **19**, 545; **20**, 617; **21**, 863. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **122**, 267 [1908]. — Seo, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 341 [1908]. — Allard, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 395 [1908].

[11]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **119**, 227 [1907]. — Ehrmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **119**, 295 [1907]. — Lauwens, Archiv f. d. ges. Physiol. **120**, 623 [1907].

[12]) Chevreuil, Annales de Chim. et de Phys. [1] **95**, 319 [1815]. — Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **6**, 337 [1838]. — Peligot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **7**, 106 [1838]. (Von diesen wurde der Harnzucker als Glucose erkannt.) — Livierato, Chem. Centralbl. **1889**, II, 191. (Menge des Harnzuckers pro die mehr als 1000 g.) — Bufalini, Chem. Centralbl. **1891**, 102. — Kratschmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 787 [1886]. — Moritz, Chem. Centralbl. **1890**, II, 885; **1891**, 721. — Bäumler, Chem.-Ztg. **20**, 810 [1896]. — Falta, Stähelin u. Grote, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 199 [1906]. — Mohr, Zeitschr. f. klin. Medizin **42**, 402. — Mohr, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Therapie **4**, 910 u. viele andere. Vgl. besonders die ausführliche Abhandlung von Magnus-Levy in Oppenheimers Handb. d. Biochemie **4**, 307 [1909].

[13]) Wernig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 401 [1886]. — Thiel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 800 [1887]. — Külz u. Wright, Zeitschr. f. Biol. **27**, 181 [1890]. — Cremer u. Ritter, Chem. Centralbl. **1892**, II, 659 usw.

[14]) Lengendorff, Chem. Centralbl. **1887**, 1228. — Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 454 [1892]. — Jacoby, Chem. Centralbl. **1895**, 1074.

[15]) Herter u. Wakemann, Chem.-Ztg. **26**, 225 [1902]. — Collen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 754 [1888].

verschiedenen Salzen[1]), nach Adrenalinbehandlung[2])[3]), nach NaCl-Injektionen[3]), bei Tollwut[4]). Auch während der Schwangerschaft tritt im Harn Glucose auf[5]).

Darstellung: Fabrikmäßig wird die Glucose aus Cellulose und Stärke durch Erhitzen mit H_2SO_4 oder mit HCl dargestellt. Auch durch ein Ferment, die Amylo-Glucase (im Mais enthalten), kann Stärke verzuckert werden[6]). Die Verzuckerung kann auch durch Mucor- und Aspergillusarten herbeigeführt werden[7]). Auch eine Verzuckerung durch Serum wurde beobachtet[8]).

Nachweis der Glucose. a) Allein, ohne andere Zucker: Es sind sehr viele Methoden bekannt; die häufigst angewandten sind die folgenden: Bildung der d-Zuckersäure[9]): 5 g Substanz werden mit 30 ccm Salpetersäure (1,13) eingedampft (wiederholt unter Zugabe von H_2O), darauf wird mit K_2CO_3 neutralisiert und etwas Essigsäure hinzugefügt und konzentriert. Bei Anwesenheit von Zucker tritt Bildung von zuckersaurem Kalium ein. Besonders charakteristisch ist das zuckersaure Silber 5 g Glucose = 2 g zuckersaures Silber. — Bildung des Osazons (s. dieses)[10]). Aus 1 g wasserfreiem Traubenzucker soll 0,32 g Osazon entstehen. 0,1 g Osazon, in 12 ccm Eisessig gelöst, zeigt die Drehung (l = 100 mm) = —0,85°. — Viele Hydrazone sind für die Glucose, wenn sie allein vorhanden ist, charakteristisch, so z. B. das Glucose-diphenylhydrazon (Schmelzp. 161°, s. dieses)[11]), das Glucose-benzhydrazon[12]), das Glucose-methylphenylhydrazon[13]). — Sehr zweckdienlich zur Erkennung der Glucose ist auch die Abscheidung als Benzoylverbindung (s. diese)[14]), noch 1—2 mg lassen sich, mit NaOH und Benzoylchlorid geschüttelt, deutlich erkennen. — Die Glucose geht viele Farbenreaktionen ein, u. a.: Glucose + HCl mit 1‰ Orcin: gelbe bis gelbrote Farbe, in Alkohol löslich mit grüner Fluorescenz. Glucose + Phenol + HCl violette Farbe, mit HNO_3 blutrot, mit Alkalien weingelb. Glucose + Menthol + konz. H_2SO_4 kirschrotviolett. Glucose + Campher + H_2SO_4 rosenrot. Glucose + Pyrogallol + HCl rotbräunlich. Glucose + alkoholisches β-Naphthol, gelbgrün mit grüner Fluorescenz. Glucose + α-Naphthol + konz. H_2SO_4 violett, mit H_2O blauviolett, im Spektrum im Grün ein Absorptionsband. Glucose + Naphthoresorcin + HCl erwärmt und den ev. entstehenden Niederschlag in Alkohol gelöst. Im Spektroskop tritt eine Bande im Grün auf[15]). — Reduktionswirkungen: α) Alkalische Cu-Lösung wird zu rotem Kupferoxydul reduziert[16]). Die Reaktion ist sehr fein und gestattet noch den

---

1) Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 311 [1892].

2) Underhill u. Closson, Amer. Journ. of Physiol. **15**, 321 [1906]; **17**, 42 [1908].

3) Underhill u. Kleiner, Journ. of biol. Chemistry **4**, 395 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 2052. — Burnott, Journ. of biol. Chemistry **4**, 57 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 1202.

4) Porcher, Biochem. Zeitschr. **2**, 291 [1906].

5) Ruoff, Biochem. Centralbl. **1**, 598 [1902]. — Ehler, Biochem. Centralbl. **1**, 599 [1902].

6) Cuisinier, Sucre indigène **27**, No. 9, S. 226 [1886]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **36**, 276 [1886]. — Geduld, Chem. Centralbl. **1891**, II, 323. — Lintner, Chem.-Ztg. **16**, 160 [1892]. — Morris, Chem. Centralbl. **1893**, 837.

7) Calmette, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 766 [1891]. — Henneberg, Sitnikoff u. Rommel, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **18**, 1049 [1901]. — Barbet, Chem.-Ztg. **26**, 139 [1902]; **27**, 359 [1903].

8) Röhmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3654 [1892]; **27**, 3251 [1894].

9) Tollens u. Gans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2149 [1888]. — Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 217 [1888]. — Sohst u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **245**, 1 [1888]. — Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **24**, 248 [1899]. — Zuckersaures Silber enthält 50,94% Ag.

10) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 799 [1891]. — Schmid, Apoth.-Ztg. **22**, 533 [1906]. — Otto, Pharmac. Weekblad **45**, 809 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 351. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 285 [1890]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3386 [1899].

11) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 805 [1890]. — Stahel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 242 [1890]. — Die Fructose gibt kein solches Hydrazon.

12) Wolff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 160 [1895].

13) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 959 [1902].

14) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3220 [1886]. — Udranszky Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 355 [1887]; **13**, 248 [1888]. — Baisch, Zeitschr. f. physiol Chemie **17**, 339 [1893]. — Reinhold, Archiv f. d. ges. Physiol. **91**, 35.

15) Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1783 [1908].

16) Becquerel, Annales de Chim. et de Phys. [2] **47**, 15. — Trommer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 360 [1847]. — Müller u. Hagen, Archiv f. d. ges. Physiol. **23**, 221 — Neubauer, Zeitschr. f. angew. Chemie **1**, 378. — Maly, Zeitschr. f. angew. Chemie **10**, 383. — Seegen, Chem. Centralbl. **1875**, 223. — Jastrowitz, Chem. Centralbl. **1891**, II, 263. — Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **25**, 125 [1906].

Nachweis von 0,0025 mg Glucose. Benutzt man 2 Lösungen, von denen die eine 34,65 g $CuSO_4$, die andere 173 g Seignettesalz und 600 ccm NaOH enthält, so läßt sich noch 0,00000833 g Glucose nachweisen (bei 100°). Im Harn können durch andere reduzierende Substanzen (Harnsäure, Kreatin, Kreatinin usw.) Irrtümer veranlaßt werden[1]. Folgende Lösung soll schärfere Resultate ergeben: Man löst 17,3 g $CuSO_4$, 173,0 g Natriumcitrat, 100 g Na_2CO_3 zu 1000 ccm Wasser. Der Nachweis geschieht genau wie bei der Fehlingschen Lösung[2]. β) Reduktion von basischem Wismutnitrat zu metallischem Wismut[3]. Almensche Lösung: Dieselbe besteht aus 2 g Wismutsubnitrat und 4 g Seignettesalz in 100 g KOH (1,33). Nylandersche Lösung: 2 g Wismutsubnitrat, 4 g Seignettesalz in 100 g KOH (8%). Beim Kochen zuckerhaltiger Lösungen mit einigen Kubikzentimetern obiger Mischungen tritt Reduktion zu metallischem Wismut (erkennbar an der Schwärzung) ein. Grenze der Empfindlichkeit ungefähr 0,02 bis 0,01% Glucose. Albumin, Nuclein, Glucuronsäure usw. beeinflussen die Reaktion. γ) Reduktion von ammoniakalischer Ag-Lösung[4]: Auch Goldchlorid, Quecksilber, Eisenlösungen usw. geben mit Glucose Reduktionserscheinungen. Stets wird dabei eine Trübung bzw. ein Spiegel von ausgeschiedenem Metall bei Anwesenheit von Glucose auftreten.

b) Neben anderen Zuckern: l-Arabinose neben d-Glucose: l-Arabinose wird als schwer lösliches p-Bromphenylhydrazon abgeschieden (d-Glucose liefert dabei kein schwer lösliches Hydrazon)[5]; noch leichter ist es, die l-Arabinose als schwer lösliches Diphenylhydrazon abzuscheiden und dann die Glucose im Filtrat zu bestimmen[6]; ferner kann die Glucose erst vergoren, dann die l-Arabinose bestimmt werden (besonders für Harn geeignet)[7]. l-Xylose neben d-Glucose: l-Xylose gibt mit Benzylphenylhydrazin ein in Alkohol lösliches Hydrazon; Glucosebenzylphenylhydrazon ist in Alkohol sehr schwer löslich; Xylose wird mit Benzoylchlorid leicht als Benzoat abgeschieden, Glucose verhältnismäßig schwer[8]. — Rhamnose neben d-Glucose: Das Glucosephenylhydrazon ist in Wasser leicht löslich, das der Rhamnose ziemlich schwer[9]. Das d-Glucose-p-brombenzhydrazon ist sehr leicht löslich, die p-Brombenzhydrazone der anderen Zucker sind schwer löslich, zum Teil nicht darstellbar[10]. Auf diese Weise ist demnach eine Trennung der Glucose von den anderen Zuckern leicht möglich.

c) Nachweis der Glucose im Harn. Zum Nachweis der Glucose im Harn — falls die Mengen nicht gar zu gering sind und andere störende bzw. reduzierende Substanzen (Eiweiß, Harnsäure, Kreatinin usw.) nicht zugegen sind — können die meisten unter a) angegebenen Verfahren dienen, besonders die Reduktionsproben mittels Fehlingscher resp. Almenscher Lösung. Die Almensche Probe stellt man folgendermaßen an. 10 ccm Harn werden mit 1 ccm Wismutlösung (s. o.) 2—5 Minuten gekocht. Wenn nach dieser Zeit keine Fällung eingetreten ist, so ist kein Zucker vorhanden. Noch bei 0,1% Zucker ist die Verfärbung deutlich. Empfindlichkeitsgrenze ist 0,05%[11]. Da das Urochrom der Probe nachträglich sein soll, empfiehlt Bohmansson, den Harn in salzsaurer Lösung mit Tierkohle zu schütteln und

---

[1]) Visser, Pharmac. Weekblad **44**, 820 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1273.

[2]) Benedikt, Journ. of biol. Chemistry **5**, 485 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1439.

[3]) Böttger, Journ. f. prakt. Chemie [1] **51**, 431 [1851]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **7**, 257 [1858]. — Francqi, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **16**, 500 [1866]. — Brücke, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **1875**, 6. — Dudley, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 1. — Almen, Chem. Centralbl. **1889**, II, 516. — Méhu, Journ. f. prakt. Chemie [5] **16**, 145. — Nylander, Zeitschr. f. physiol. Chemie 8, 175 [1884]. — Ambühl, Chem. Centralbl. **1892**, 723. — Jolles, Chem.-Ztg. **14**, 263 [1890]; Chem. Centralbl. **1895**, 175. — Hennebusch, Chem. Centralbl. **1894**, II, 115. — Studer, Chem. Centralbl. **1889**, II, 199. — Buchner, Chem. Centralbl. **1895**, 236. — Süß, Chem. Centralbl. **1895**, II, 844. — Kistermann, Chem. Centralbl. **1893**, 444.

[4]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1635, 1828 [1882]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 710 [1882]. — Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1738 [1882]. — Palmieri, Gazzetta chimica ital. **1882**, 206. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2414 [1883].

[5]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2491 [1894].

[6]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 31 [1902].

[7]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 507 [1899].

[8]) Goldschmidt, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 792.

[9]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 392 [1902].

[10]) Rendall u. Sherman, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1451 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1294.

[11]) Hammarsten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 36 [1906]; Archiv f. d. ges. Physiol. **116**, 517 [1907].

erst dann die Probe anzustellen[1]). Die Worm-Müllersche Probe wird vorgenommen, in dem man aus 2 Büretten, von denen die eine eine 2,5 proz. Lösung von $CuSO_4$, die andere eine Mischung von 10% Seignettesalz und 4% KOH enthält, in ein Reagensglas ungefähr 2,5 ccm jeder Lösung einlaufen läßt. Sodann erhitzt man dieses Gläschen, wie auch ein solches, das 5 ccm Harn (eiweißfrei) enthält, zum Sieden und gießt die beiden kochenden Flüssigkeiten zusammen. Ist kein Zucker vorhanden, so tritt keine Ausscheidung von rotem Kupferoxydul ein; eine starke Entfärbung allein ist nicht beweisend[2]). Die Empfindlichkeitsgrenze soll bei 0,025% sein. Schöndorff wies mit dieser Methode nach, daß die meisten Menschen (geprüft an Soldaten) eine reduzierende Substanz im Harn haben. — Sehr geeignet ist auch die Phenylhydrazonprobe und die Abscheidung des Zuckers als Osazon. Zu einigen Kubikzentimetern Harn (6—10) fügt man 1—2 Messerspitzen salzsaures Phenylhydrazin und ebensoviel Natriumacetat. 20—30 Minuten erwärmt man dann das Gemisch im kochenden Wasserbad, kühlt ab und beobachtet, ob sich ein gelber Niederschlag von Osazon gebildet hat. Noch 0,03 g Glucose sollen sich so nachweisen lassen[3]). — Sehr empfiehlt es sich, auch den Harn zu polarisieren, da sich bei Abwesenheit anderer drehender Substanzen (Oxybuttersäure, Eiweiß) der Zucker so leicht und zugleich quantitativ erkennen läßt. Oft ist es nötig, den Harn vorher zu klären (mittels Bleiessig, Bleizucker, Quecksilbersalzen usw.). Hierüber Kritisches siehe bei Neuberg[4]).

Bestimmung der Glucose: Die quantitative Bestimmung der Glucose kann mittels der Polarisation geschehen[5]). In Harnen, die nicht klar oder zu stark gefärbt sind, kann die Bestimmung nach Behandlung mit Bleiacetat, besser nach einer solchen mit Quecksilbernitrat und Zink, vorgenommen werden. Arbeiten der jüngsten Zeit haben gezeigt, daß neutrales Bleiacetat, trotz früherer gegenteiliger Meinungen, in schwach essigsaurer Lösung keinen Einfluß auf die Drehung hat. Am besten erweist sich die Klärung mit festem Bleiacetat (eine Messerspitze voll), auch Kieselgur leistet oft gute Dienste. Neuerdings wird auch kolloidales Eisenhydroxyd empfohlen[6]). — Quantitative Messung der Glucose mittels Gärung: Glucose liefert 46,54% CO_2 — 1 ccm CO_2 (760 mm 0°) = 1,96 mg CO_2 = 4 mg Glucose[7]). Hierbei ist notwendig, daß 1. die Hefe frisch ist, 2. muß man einen Überschuß an Hefe vermeiden (Selbstgärung derselben!), 3. freier O darf nicht zugegen sein, 4. Temperaturoptimum (34° C), 5. Zeit = 20 Stunden. Speziell für den Harn sind viele Angaben[8]) gemacht worden, bei denen besonders die Apparate von Lohnstein[9]) zur Messung der Gärung sich eingebürgert haben. —

---

1) Bohmansson, Biochem. Zeitschr. **19**, 281 [1909].

2) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **116**, 265 [1907]. — Schöndorff, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 572 [1908].

3) Seegen, Zeitschr. f. analyt. Chemie **11**, 355 [1872]. — Herschl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 377 [1890].

4) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **24**, 428 [1910].

5) Frey, Zeitschr. f. Physiol. **22**, 441. — Rimbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2282 [1894]. — Landolt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 31 [1888]. — Landolph, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 612 [1897]. — Porcher, Biochem. Centralbl. **1**, 101 [1902]. — Pellet, Chem. Centralbl. **1899**, II, 574. — Schoorl, Chem. Centralbl. **1900**, I, 318. — Patein u. Dufau, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **10**, 443. — Denigès, Bericht d. V. Kongr. f. angew. Chemie **4**, 130 [1903]. — Neuberg, Biochem. Zeitschr. **24**, 426 [1910].

6) Rona u. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **7**, 329 [1907]; **8**, 356 [1907]; **14**, 476 [1908]; **16**, 60 [1909]; **18**, 375 [1909]. — Oppler u. Rona, Biochem. Zeitschr. **13**, 121 [1908].

7) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 196 [1886]. — Tollens u. Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1572 [1888]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1156 [1888]. — Jodlbauer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 308, 313, 346 [1888].

8) Einhorn, Chem. Centralbl. **1886**, 44. — Fleischer, Chem. Centralbl. **1888**, 62. — Autweiler u. Breitenfeld, Archiv f. d. ges. Physiol. **28**, 179. — Gréhant u. Quinquaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1249 [1888]. — Jassoy, Chem. Centralbl. **1896**, 578, 670. — Jolles, Chem. Centralbl. **1895**, 176. — Landolph, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 612 [1897]. — Pansini, Chem. Centralbl. **1895**, 166. — Worm-Müller, Archiv f. d. ges. Physiol. **23**, 211. — Budde, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 326 [1889]. — Schlosser, Chem. Centralbl. **1898**, I, 1209. — Ellenberger, Chem. Centralbl. **1898**, II, 131. — Goldmann, Chem. Centralbl. **1901**, I, 208. — Hamburger, Chem. Centralbl. **1901**, 718. — Victorow, Archiv f. d. ges. Physiol. **118**, **18**, 5 [1907]. — Schöndorff, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 572 [1908].

9) Lohnstein, Archiv f. d. ges. Physiol. **62**, 82; Chem. Centralbl. **1896**, 578, 829; **1898**, II, 991; **1899**, I, 391; **1901**, I, 208; **1902**, II, 1075; Chem.-Ztg. **24**, 4 [1900]; **26**, 159 [1902]; Münch. med. Wochenschr. **1899**, Nr. 50.

Quantitative Bestimmung mittels der Reduktion von Cu-Lösungen[1]). Für diese Bestimmungen sind 2 Lösungen erforderlich (s. bei qualitativem Nachweis). Erstes Verfahren nach Fehling-Soxhlet: Je 25 ccm beider Lösungen werden gemischt und zum Sieden erhitzt, und dann wird langsam die Zuckerlösung zugefügt. Von diesem Gemisch werden 105,2 ccm einer 1 proz. Glucoselösung reduziert. 1 Mol. wasserfreie Glucose in 1 proz. Lösung reduziert 5,26 Mol. Kupferoxyd aus unverdünnter und 5,055 Mol. Kupferoxyd aus vierfach verdünnter Fehlingscher Lösung. Das Bangsche Titrationsverfahren[2]): Kupferoxydul wird bei Anwesenheit von Rhodan und K_2CO_3 quantitativ als weißes Kupferrhodanür abgeschieden. Man stellt sich 2 Lösungen her. Lösung 1 besteht aus: Kupfersulfat 12,5 g, K_2CO_3 250 g, Rhodankalium 200 g, Kaliumbicarbonat 50 g, aufgefüllt auf 1 l. Lösung 2 enthält: schwefelsaures Hydroxylamin 6,55 g, Rhodankalium 200 g, aufgefüllt auf 2 l. Die Titration geschieht in der Weise, daß man zu 10 ccm Zuckerlösung 50 ccm Kupferlösung fügt und 3 Minuten kocht. Nach dem raschen Abkühlen titriert man mit der Hydroxylaminlösung bis zur Farblosigkeit. 5 mg Zucker entsprechen einem Verbrauch von 43,85 ccm Hydroxylaminlösung. — Gewichtsanalytische Bestimmung der Glucose: 1. Lösung: 173 g Seignettesalz, 125 g Ätzkali, 500 ccm H_2O; 2. Lösung: 34,6 g $CuSO_4$ und 500 ccm H_2O [3]). Je 30 ccm beider Lösungen werden zusammengebracht und 60 ccm H_2O hinzugefügt, dann wird die Glucoselösung beigefügt und 2 Minuten gekocht und mittels Asbestfilter das ausgeschiedene Cu_2O abfiltriert (s. auch die quantitative Glykogenbestimmung). — Volumetrische Bestimmung: Die Bestimmung wird in einer CO_2-Atmosphäre ausgeführt in einem besonders dafür konstruierten Apparat[4]). — Bestimmung durch Bildung des Doppelsalzes $Cu(CN) \cdot 2\,KCN$: Alkalische Cu-Salzlösungen werden durch KCN entfärbt. Man titriert die nicht reduzierte Menge Fehlingscher Lösung mit KCN bis zur Farblosigkeit zurück[5]). — Quantitative Bestimmung der Glucose im Blut: Das Eiweiß wird durch Ausfällen mit Alkohol und Zentrifugieren unter mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges entfernt. Zum Schluß Zugabe von 2—3 g Kaolin, worauf nach dem Durchschütteln abfiltriert wird. Im Filtrat läßt sich der Zucker bequem bestimmen[6]). — Bestimmung durch Ausfällung des Eiweißes mittels Kaolin oder kolloidalem Eisenhydroxyd und nachherige Polarisation[7]) des ganz klaren Filtrates. Man verwendet 23 ccm Serum (nicht das gesamte Blut) und gibt so lange Eisenhydroxyd hinzu, bis die oben stehende Flüssigkeit ganz farblos ist. Nach dem Abfiltrieren wird auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas $MgSO_4$ eingeengt (auf 5 ccm) und dann polarisiert. — (Neuerdings wird ein Verfahren angegeben, das darin besteht, daß man die mit Ferrocyankalium versetzte Fehlingsche Lösung mit der Zuckerlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe titriert (Bildung von weißem Ferrocyankupfer[8]).)

Physiologische Eigenschaften: Glucose wird selbst in großen Mengen von normalem Organismus verbraucht. Ein gesunder Mensch kann 180—250 g d-Glucose assimilieren. Von 345—350 g wurden vom Menschen nach 3 Stunden 0,94% ausgeschieden[9]). Ein Hund scheidet erst dann mit dem Harn Glucose aus, wenn er mehr als 2—2½ g pro Kilogramm Körpergewicht erhält[10]). Der aufgenommene Zucker wird zum Teil direkt verbrannt, zum andern Teil wird er als Glykogen[11]) aufgestapelt. Findet eine dauernde große Zufuhr von

[1]) Lavalle, Chem.-Ztg. **30**, 17, 1301. — Repiton, Mon. scient. **21**, II, 451 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1021. — Kinoshita, Biochem. Zeitschr. **9**, 208 [1908]. — Yoshimoto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 425 [1909]. — Soxhlet, Journ. f. prakt. Chemie [2] **21**, 227 [1880].

[2]) Bang, Biochem. Zeitschr. **2**, 271 [1906].

[3]) Allihn, Journ. f. prakt. Chemie [2] **22**, 55 [1880]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 969 [1882]. — Salomon, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2711 [1881]. — Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **24**, 1392 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 561. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **69**, 399, 423 [1898]. — S. ferner Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, II, 177.

[4]) Lami, Boll. di Chim. e di Farm. **46**, 6 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, 842.

[5]) Conti, Boll. di Chim. e di Farm. **46**, 609 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1359.

[6]) J. Bang, Biochem. Zeitschr. **7**, 327 [1907].

[7]) Rona u. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **7**, 329 [1907]; **8**, 356 [1907]. — Oppler u. Rona, Biochem. Zeitschr. **13**, 121 [1908].

[8]) Selvatici, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **27**, 1179 [1910].

[9]) Miura, Zeitschr. f. Biol. **32**, 281 [1895].

[10]) Hofmeister, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **25**, 240 [1889]. — Comesatti, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**, 66 [1906].

[11]) Cremer, Ergebnisse d. Physiol. **1**, 803 [1902]. — Pflüger, Das Glykogen. Bonn 1906. — Corffan, Archiv f. d. ges. Physiol. **126**, 40 [1909]. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **126**, 416 [1909]. — Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **127**, 529 [1909].

Glucose statt, so ist auch eine Umwandlung im Fett nicht ausgeschlossen. Ein geringer Teil des Zuckers wird stets mit dem Harn ausgeschieden[1]). Größere Mengen erscheinen im Harn beim Diabetes mellitus[2]). Auch sonst kann häufig Glucosurie beobachtet werden, so nach der Piqure, manchmal beim Morbus Basedowii usw.[3]). In zahlreichen Fällen von Vergiftungen [Alkohol[4]), Blei[5]), Phosphor[6]), bakterielle Gifte[7]), Phlorizin usw.] tritt auch Zucker im Harn auf. (Eine ausführliche Zusammenstellung über das physiologische Verhalten der Glucose im normalen und pathologischen Organismus siehe bei Magnus-Levy)[8]). Ein Teil des aufgenommenen Zuckers wird im Organismus zu Glucuronsäure oxydiert und erscheint als gepaarte Glucuronsäure (s. diese) im Harn. — Glucose wird vom Darm unverändert resorbiert[9]). Rasche Resorption von Glucose bewirkt erhöhte Pulsfrequenz und erhöhten Blutdruck[10]). Bei der Injektion von Glucose in die Venen sinkt der CO_2-Gehalt um 10%, ebenso sinkt der O-Gehalt[11]). Die letale Dosis bei Injektionen ist für Kaninchen 30—35 g auf 1 kg Körpergewicht[12]). Wichtig ist es auch, wo die Injektion veranstaltet wird. Bei einer solchen in die periphere Vene wird die Glucose wieder vollkommen im Harn ausgeschieden, bei einer derartigen Injektion in die Vena mesenterica tritt Leberglykogenbildung ein[13]). Wird auf 1 kg Körpergewicht 1 g Glucose subcutan injiziert, so wird in 1 Stunde 15,6% der eingespritzten Menge wieder ausgeschieden[14]). — Während der Milchsekretion tritt eine Umwandlung der Glucose in Lactose ein[15]). Leberzellen verwandeln Lävulose zu Dextrose und bilden daraus erst Glykogen[16]). Umwandlung der Glucose bei der Durchströmung durch das Herz[17]): Es findet hierbei eine beträchtliche Abnahme der Glucose und eine Steigerung der CO_2-Entwicklung statt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glucose, $C_6H_{12}O_6$, kommt in verschiedenen Modifikationen vor. — **α-Glucose**[18]), krystallisiert wasserhaltig bei gewöhnlicher Temperatur, wasserlos bei erhöhter Temperatur und aus abs. Alkohol. Das sofort bestimmte Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = +106°$. α-Glucose geht allmählich — bei erhöhter Temperatur rascher — in β-Glucose über; bemerkbar durch die Abnahme des Drehungsvermögens bis auf $[\alpha]_D = +52,5°$. Durch längeres Erhitzen auf 105° geht die α-Form vollständig in die β-Form über. — **β-Glucose.**[18]) 12 g α-Glucose werden in 30 g Pyridin gelöst, 10 Minuten gekocht und 32 Stunden geschüttelt. Nach weiteren 14 Stunden werden die Krystalle abgesaugt, getrocknet bis zur Gewichtskonstanz[19]). Schmelzp. (unscharf) 148—150°. Drehung (nach

[1]) Baisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 339 [1894]. — Moritz, Archiv f. klin. Medizin **46**, 217 [1890]. — Breul, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 1 [1889]. — Hammarsten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 36 [1906].

[2]) Vgl. darüber Oppenheimers Handb. d. Biochemie **3**, I, 322. 340 [1909], sowie auch Vorkommen (S. 285, 312, 721). — Naunyn, Diabetes mellitus. Wien 1906. — von Noorden, Die Zuckerkrankheit. Berlin 1901.

[3]) Choostik, Wiener klin. Wochenschr. **1892**, 18. — Magnus-Levy, Handb. d. Pathol. d. Stoffwechsels **1907**, 333. — Hirsch, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **5**, 233 [1908].

[4]) H. Strauß, Deutsche med. Wochenschr. **1892**, 275. — J. Strauß, Zeitschr. f. klin. Medizin **39**, 202 [1900]. — Arndt, Berl. klin. Wochenschr. **1898**, 1086. — Siehe S. 311.

[5]) H. Strauß, Deutsche med. Wochenschrift **1892**, 275. — Brunelle, Arch. general **1894**, 688.

[6]) von Jaksch, Prag. med. Wochenschr. **1897**, 27. — Siehe S. 311.

[7]) Poll, Arbeiten a. d. städt. Krankenh. Frankfurt a. M. **1896**, 59. — Campagnoli, Archiv f. klin. Medizin **60**, 188 [1898]. — Siehe S. 311.

[8]) Magnus-Levy in Oppenheimers Handb. d. Biochemie **4**, Teil 1 [1909].

[9]) Röhmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **41**, 411. — Voit, Zeitschr. f. Biol. **28**, 245 [1891].

[10]) Albertoni, Chem. Centralbl. **1889**, I, 608; **1891**, II, 44; **1892**, II, 623; **1902**, I, 59. — Harley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, Ref. 898; Repertorium f. d. Pharmazie **898** [1893]. — Bergström, Chem. Centralbl. **1902**, II, 946.

[11]) Harley, Chem. Centralbl. **1895**, I, 230. — Weyert, Chem.-Ztg. **15**, Rep. 344 [1891].

[12]) Hédon u. Arrous, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 778 [1899].

[13]) Münch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 493. — Bing, Chem. Centralbl. **1898**, II. 370.

[14]) Pavy, Amer. Journ. of Physiol. **24**, 479.

[15]) Kaufmann u. Magne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 779 [1906].

[16]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 559 [1907].

[17]) Locke u. Rosenheim, Amer. Journ. of Physiol. **36**, 205 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 871.

[18]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 1060 [1895]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 195 [1896]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **1**, 147 [1896]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 337 [1905]. — Roux, Annales de Chim. et de Phys. [7] **30**, 422 [1907]. — Armstrong, Proc. Chem. Soc. **19**, 209 [1907]. — Jungius, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 97 [1907].

[19]) Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **353**, 106 [1907]. — Behrend u. Roth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **331**, 359 [1904].

8 Minuten) $[\alpha]_D = +23,28°$, (nach 24 Stunden) $[\alpha]_D = +52,70°$. Krystallisiert kann sie durch Eindampfen der α-Form und Aufnehmen des trocknen Rückstandes mit H_2O unter Zusatz von eisgekühltem Alkohol erhalten werden. Mikroskopische, wasserfreie Krystalle. Konstantes Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +52,5°$. Aus übersättigter β-Glucoselösung fällt α-Glucose aus. Zwischen diesen beiden Formen stellt sich stets ein Gleichgewichtszustand ein. — **γ-Glucose**[1]): Wird α-Glucose mehrere Stunden auf 105—110° erwärmt, so krystallisiert nach mehreren Stunden γ-Glucose aus. Die Rotation ist nur $[\alpha]_D = +22,5°$, steigt aber beim Stehen der wässerigen Lösung allmählich bis zur vollkommenen Umwandlung in die β-Form ($[\alpha]_D = +52,5°$). Nach den Ergebnissen von Roux[1]), Armstrong[1]) usw. existieren aber nur 2 Formen d-Glucose. **Wasserfreie Glucose** $C_6H_{12}O_6$. Die Darstellung geschieht aus abs. alkoholischer Lösung[2]). Harte Nadeln. Schmelzp. 146—147°[2]), 144,4°[3]). Auch konz. wässerige Lösungen geben beim Krystallisieren Glucoseanhydrid. Die Krystalle sind rhombisch-hemiedrisch a : b : c = 0,704 : 1 : 0,335[4]). — **Glucosehydrat** $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Krystallisiert in Warzen; aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln, die Doppelbrechung zeigen[5]). Auch säulenförmige Krystalle werden aus konz. Lösungen erhalten[6]). Schmelzp. 80—84°[7]), 83°[8]), 83°[9]), 86°[10]), 86°[10]), 86°[10]), 90°[11]), 100°[12]) (korr.), Lobry de Bruyn[13]) nimmt keinen festen Schmelzpunkt an, sondern allmählichen Übergang des Hydrates in das Anhydrid. Der Geschmack des Traubenzuckers ist süß, doch bedeutend geringer als der des Rohrzuckers. Spez. Gew. a) wasserfreie Glucose 1,3861, 1,386, 1,538[14]), 1,5384, 1,544[15]); b) Glucose-Hydrat 1,5714). Glucose ist sehr leicht löslich in H_2O, in verdünnterem Alkohol ist Glucose löslicher als in konzentrierterem, Aceton löst nur wenig; in Äther ist Traubenzucker unlöslich, ebenso in Essigester. Alkoholische Harnstofflösung, Glycerin, alkoholisches Ammoniak, Anilin lösen leicht. Innere Reibung: Für 1 proz. Lösung (Wasser) bei 0° = 1,044, bei 29,7° = 1,040. Elektrische Leitfähigkeit: Reine Zuckerlösungen leiten den Strom nicht. Salzlöslichkeit: Viele Salze lösen sich in Glucoselösungen leichter als in reinem H_2O, z. B. $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ usw. Die Lösungswärme[16]) für das Anhydrid ist —2,55 Cal., für das Hydrat —3,93 Cal. Die Verbrennungswärme beträgt für das Anhydrid[17]) 1 g bei konstantem Vol. 3742,6 cal., für das Hydrat[18]) 1 g bei konstantem Vol. 3389,1 cal. Drehung des Lichtes: Aus den zahlreichen vorliegenden Untersuchungen seien die letzten genauen Messungen wiedergegeben. Früher nahm man an, daß die Drehung von der Konzentration unabhängig sei, dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr gilt nach den neuesten Untersuchungen für das Wachsen der Drehung mit der Konzentration folgende Formel:

a) für das Hydrat:

$$[\alpha]_D = 59,55 - 0,122169 + 0,0005168\, q^2 ,$$
$$[\alpha]_D = 47,73 + 0,0155349 + 0,0003883\, p^2 ;$$

---

[1]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 1060 [1895]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 195 [1896]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **1**, 147 [1896]; Bulletin de la Soc. chim. **33**, 337 [1905]. — Roux, Annales de Chim. et de Phys. [7] **30**, 422 [1907]. — Armstrong, Proc. Chem. Soc. **19**, 209 [1907]. — Jungius, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 97 [1907].

[2]) Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **23**, 42 [1843]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 799 [1890]. — Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 796 [1887]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **277**, 302 [1893].

[3]) Gellot, Bulletin de l'Acad. Roy. Belg. **1904**, 834.

[4]) Becke, Zeitschr. f. Krystallographie **20**, 297.

[5]) Biot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **23**, 909 [1843].

[6]) Soxhlet, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **8**, 166 [1882].

[7]) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 169 [1877].

[8]) Schunck u. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 942 [1893].

[9]) Andrlik, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **20**, 84 [1895].

[10]) Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **191**, 92 [1861]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1648 [1879]. — Trey, Zeitschr. f. physikal. Chemie **18**, 193 [1895].

[11]) Herrmann u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 483 [1885].

[12]) Le Goff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 817 [1898].

[13]) Lobry de Bruyn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3082 [1895].

[14]) Pionchon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 1523 [1897].

[15]) Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 31 [1902].

[16]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **99**, 1097 [1884].

[17]) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **6**, 334 [1890]; **10**, 410 [1892]. — Berthelot u. Recoura, Annales de Chim. et de Phys. [6] **13**, 304 [1888].

[18]) Rechenberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **22**, 1 [1880].

b) für das Anhydrid:

$$[\alpha]_D = 52,50 + 0,018796\,p + 0,00051683\,p^2$$

(p und q sind die Gewichtsmengen aktiver Substanz resp. aktiver Flüssigkeit in 100 Gewichtsteilen Lösung). Ist die Lösung nicht stärker konzentriert als 14%, so ändert sich der Wert nur wenig und man kann als konstante Drehung — nach Landolt[1]) — annehmen

$$[\alpha]_D = +52,85^\circ.$$

Säuren[2]) verändern im allgemeinen die Drehung nicht; Alkalien bewirken ein Abnehmen der Drehung, ebenso wirken alkalische Salze[3]) (Bleiessig). Andere Salze haben weniger Einfluß [Natriumsulfat[4]), Natriumphosphat[4]) (Na_2HPO_4), Bleiacetat[5]), Berylliumsulfat[6]), Chlormagnesium[7])]. Eingehendere Untersuchungen[8]) über den Einfluß der verschiedenen Salze liegen dann noch von verschiedenen Seiten vor. Aldehyd vergrößert die Drehung[9]). Der Traubenzucker zeigt frisch bereitet Birotation[10]), d. h. er dreht dann beinahe doppelt so stark als nach einiger Zeit in älteren Lösungen. Die Drehung der Lösung ist nach

$5^1/_2$ Minuten	$[\alpha]_D = +105,16^\circ$
10 „	$[\alpha]_D = +101,55^\circ$
15 „	$[\alpha]_D = +96,99^\circ$
25 „	$[\alpha]_D = +87,86^\circ$
50 „	$[\alpha]_D = +72,26^\circ$
70 „	$[\alpha]_D = +63,33^\circ$
90 „	$[\alpha]_D = +59,71^\circ$
360 „	$[\alpha]_D = +52,49^\circ$

Alkalien[11]) bewirken auch in ganz kleinen Mengen ein sofortiges Verschwinden der Birotation (Zusatz von 0,02% KOH genügt für die Hemmung, Ammoniakzusatz von 0,1% ebenso usw.). Das Abnehmen der Birotation[12]) steht im Zusammenhang mit der Konzentration der angewandten Säuren, also im Zusammenhang mit den H-Ionen. Beim Erhitzen[13]) ist Traubenzucker auch im Vakuum absolut nicht flüchtig; beim gewöhnlichen Erhitzen bräunt er sich schnell und verliert bei 170° Wasser, wobei er in Glucosan $C_6H_{10}O_5$ übergeht (s. dieses). Erhitzt

---

[1]) Landolt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 191 [1889]; **24**, 2102 [1892].

[2]) Jodin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **58**, 613 [1864].

[3]) Svoboda, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 107 [1896]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 92 [1896]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 669 [1896]. — Großmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **1906**, 1024.

[4]) Borntraeger, Zeitschr. f. analyt. Chemie **1898**, 171.

[5]) Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **14**, 141 [1896].

[6]) Rosenheim u. Itzig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3439 [1900].

[7]) Rimbach, Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 706 [1885].

[8]) Tomartschenko, Diss. 1901. — Pribram, Monatshefte f. Chemie **9**, 395 [1888] (Einfluß der im Harn vorkommenden Salze). — Wender, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2203 [1891]. — Beck, Chem. Centralbl. **1901**, II, 675 (Einwirkung von optisch-aktiven Ölen). — Kowalski, Chem. Centralbl. **1901**, 984. — Rimbach u. Weber, Zeitschr. f. physiol. Chemie **51**, 473 [1907].

[9]) Pottevin, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 404 [1901] (Einwirkung von Aldehyden). — Lobry de Bruyn, Amst. Akad. **1900**, 378 (Aldehyde). — Landini, Atti della R. Accad. dei Lincei **16**, I, 52 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, 1320.

[10]) Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 228 [1856]. — Horsin-Déon, Journ. des fabr. de sucre **20**, 37. — Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1548 [1884]. — Herrmann u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 484 [1885]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 102 [1874]. — Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 1236 [1885]. — Parcus u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **257**, 164 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 841 [1890]. — Hammerschmidt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 939 [1890]. — Brown u. Peckering, Journ. Chem. Soc. **71**, 756 [1897].

[11]) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 101 [1874]. — Tollens u. Schulze, Landw. Versuchsstationen **40**, 367 [1892]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 219 [1892]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **42**, 750 [1892]. — Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **14**, 28 [1896]. — Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1799 [1893].

[12]) Levy, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 301 [1893]. — Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2270 [1883]; **17**, 1547 [1884]; **18**, 3059 [1885].

[13]) Gélis, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **51**, 331 [1861]. — Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 303 [1881]. — Habermann, Monatshefte f. Chemie **4**, 773 [1883].

man bis 200° [1]), so entweicht noch einmal Wasser unter völliger Zersetzung des Rückstandes (Bildung von Ameisen-, Essigsäure, Aldehyd, Aceton, Furan, Furol; CO, CO_2, CH_4). Außerdem sind im Rückstande noch Caramelan ($C_6H_{18}O_9$), Caramelen ($C_{36}H_{50}O_{25}$) und Caramelin ($C_{96}H_{102}O_{51}$) und Formaldehyd (Trillat) gefunden worden. Im zugeschmolzenen Bombenrohr erhitzt [2]), bildet sich aus Traubenzucker eine Flüssigkeit, die O und N absorbiert. — Gegen dunkle Entladung verhält sich Traubenzucker indifferent [3]). — Glucose und Wasserstoff (Reduktion): Aus dem Traubenzucker entsteht durch Reduktion [4]) in schwach saurer Lösung d-Sorbit. In schwach alkalischer Lösung können auch Spuren Mannit entstehen (vielleicht durch Umlagerung des Traubenzuckers durch Alkali in Fructose). Reduzierende Enzyme [5]) (z. B. aus Nieren) führen Traubenzucker nicht in Mannit über. — **Glucose und Wasser:** Wässerige Lösungen auf 120—130° [6]) im Bombenrohr erhitzt, liefern einen braunen Sirup, bei 200° entsteht ein reduzierendes, aber nicht gärungsfähiges Produkt. Eingehende Untersuchungen über die Einwirkung des Erhitzens [7]) stellten Rayman und Sulz an. — Glucose und Sauerstoff (Oxydationsmittel): Beim Durchleiten von O [8]) durch Zuckerlösungen tritt Fluorescenz auf. — Wasserstoffsuperoxyd [9]) wirkt auch stark oxydierend, unter Entwicklung von CO_2. Die Entstehung verschiedener Oxydationsprodukte (Ameisen-, Essig-, Tartronsäure usw.) hängt von der Konzentration ab. — Wasserstoffsuperoxyd und Ferriacetat [10]) [11]) liefern d-Glucoson, nach Morrel und Crofts (bei hoher Temperatur) auch viele Säuren (Oxal, Glykol, Glyoxyl, Trioxybuttersäure usw.). — Ozon [12]) wirkt vollkommen oxydierend. Es entsteht CO_2, $H-COOH$ und H_2O. Läßt man 6 g Glucose + 100 g H_2O 24 Stunden unter Ozoneinfluß [13]), so reduziert die restierende Flüssigkeit und gibt die H_2O_2-Reaktion. Es findet Bildung von Glucoson oder eines Dialdehydes statt. — Bei Einwirkung von Platinmohr und Sauerstoff [14]) bei 150—160° tritt Zersetzung ein (unter Bildung von CO_2 mit einem flüchtigen Körper, der die Jodoformreaktion zeigt). Es soll auch (Loew) [15]) Gluconsäure dabei auftreten. — Einwirkung von Peroxyden und anderen leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen [15]): Meist geht dabei der Traubenzucker unter völliger Zersetzung, oft mit explosionsartiger Heftigkeit,

---

1) **Gélis**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **51**, 331 [1861]. — **Trillat**, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **24**, 225 [1907]. — **Herzfeld**, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1906**, 221.

2) **Thenard**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **52**, 795 [1861].

3) **Berthelot**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 671 [1898].

4) **Dewar**, Philos. Mag. [4] **39**, 345. — **Bouchardat**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **73**, 1008 [1871]. — **Krusemann**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1465 [1876]. — **Scheibler**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 3000 [1883]. — **Meunier**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 49 [1890]. — **Fischer**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2133 [1890].

5) **Abélons u. Gérard**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 164 [1898]. — **Dombrowski**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 244 [1901].

6) **Menck**, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 357 [1877]. — **Herzfeld**, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 277 [1890]. — **Degener**, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **19**, 1210 [1869].

7) **Rayman u. Sulz**, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 481 [1896].

8) **Radziszewski**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 70 [1877].

9) **Wurster**, Chem. Centralbl. **1887**, 113; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft Ref. **22**, 145 [1889]. — **Croß, Bevan u. Smith**, Chem. Centralbl. **1898**, II, 19.

10) **Ruff**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 550 [1899].

11) **Morrell u. Crofts**, Chem.-Ztg. **23**, 392 [1899]; Proc. Chem. Soc. **19**, 208 [1899].

12) **Gorup-Besanez**, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 207 [1862].

13) **Harries u. Langheld**, Zeitschr. f. physiol. Chemie **51**, 373 [1907]. — Chem. Centralbl. **1907**, 1545.

14) **Traube**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 115 [1874].

15) **Loew**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 678, 865 [1890]; Chem. Centralbl. **1896**, 44. — **Rayman u. Sulz**, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 489 [1896]. — **Bräutigam**, Chem.-Ztg. **25**, 245 [1901] (Chlorkalk). — **Garnier u. Michel**, Journ. de Physiol. [6] **12**, 53. — **Liebig**, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 16 [1860]. — **Gläser u. Morawski**, Monatshefte f. Chemie **10**, 589 [1889]. — **Cross u. Bevan**, Chem. News **58**, 21 [1889]. — **Woodman**, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 789 ($KMnO_4$). — **Monier**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **46**, 425 [1857] ($KMnO_4$). — **Smolka**, Monatshefte f. Chemie **8**, 1 [1887] ($KMnO_4$). — **Perdrix**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **123**, 945 [1896] ($KMnO_4$). — **Dreyfus**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **105**, 523 [1887] ($KMnO_4$). — **Krutwig**, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 787 [1888] ($KMnO_4$). — **Villiers**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 1349 [1896] ($MnSO_4$). — **Jorissen u. Reicher**, Zeitschr. f. physikal. Chemie **31**, 148 [1900] ($MnSO_4$). — **Moissan**, Chem.-Ztg. **21**, 523 [1897] ($MnSO_4$).

in weit abgebaute Verbindungen (CO_2, H_2O usw.) über. Kaliumbichromat[1]) liefert auch Furol. Kaliumpersulfat[2]) liefert (mit Ferrosalzen) d-Glykoson. Mit Metallsalzen[3]) der verschiedensten Art liefert Traubenzucker kolloidale Lösungen; andererseits reagiert er mit einigen typisch unter Abscheidung des Metalls. Ammoniakalische Ag-Lösung wird zu Ag reduziert (Silberspiegel); auch Gold und Platinlösungen reagieren in gleicher Weise. Kupferlösungen geben je nach Alkalinität oder Acidität verschiedene Verbindungen mit Traubenzucker. $CuSO_4$ [4]) in neutraler Lösung gibt metallisches Cu. Essigsaures Cu [5]) gibt rotes Kupferoxydul. $CuSO_4$ in alkalischer Lösung gibt krystallisches, violettes Kupferoxydul. Mit Metallsalzen im Sonnenlicht[6]) treten bei der Einwirkung von Traubenzucker zahlreiche Reduktionserscheinungen auf, wobei in vielen Fällen das betreffende Metall gebildet wird, z. B. aus $AgNO_3$ Ag, aus Mercuri- und Mercurochloriden Hg usw. — Einwirkung von Halogenen[7]) auf die Glucose: a) Einwirkung der Halogene auf Glucose in Substanz: Chlor gibt bei 120° (in der Kälte entsprechend langsamer) eine braune, wasserlösliche Substanz; Brom wirkt wie Chlor; Jod wirkt nicht ein; b) Einwirken der Halogene auf wässerige[8]) Lösungen. Chlor[8]) und Brom[8]) wirken oxydierend unter Bildung von d-Gluconsäure ein ($C_6H_{12}O_7$), s. diese. — Traubenzucker und Ammoniak: Durch Einwirkung von NH_3 [9]) auf Traubenzucker in der Wärme entstehen noch nicht näher definierte bittere, braune Substanzen (vielleicht Fuminsäure $C_{26}H_8N_2O_{12}$). In der Kälte tritt oft nur Braunfärbung auf, wobei die Alkalinität zum Teil verschwindet. Tanret[10]) erhielt beim Einwirken von Aminen oder auch von NH_3 unter Druck auf eine Glucoselösung neben $(NH_4)_2CO_3$ und H—COOH auch verschiedene wohl definierte Basen, hauptsächlich α-Glucosin $C_6H_8N_2$ und β-Glucosin $C_7H_{10}N_2$. α-Glucosin soll mit 2, 5-Dimethylpyrazin[11]) vielleicht identisch sein. — Traubenzucker und Alkalien: Aus geschmolzenem Traubenzucker (100 T.) und festem KOH (50 T.) läßt sich beim Destillieren **Acetol** CH_3—CO—CH_2OH gewinnen[12]). Wirken weniger konzentrierte Alkalilösungen[13]) auf Traubenzuckerlösungen ein, so tritt anfangs Braunfärbung, bei längerem Erhitzen vollständige Dunkelfärbung unter Zersetzung der Glucose ein. α-Glucose liefert mit der 8fachen Menge n-NaOH neben d, l-Milchsäure und d, l-1-Oxybutyrolacton auch α- und β-d-Dextro-

[1]) Cross u. Bevan, Chem. News **58**, 21 [1888].

[2]) Morrell u. Crofts, Journ. Chem. Soc. **77**, 1219 [1900].

[3]) Henrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 609 [1903].

[4]) Reynoso, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **41**, 278 [1851]. — Monnet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **1**, 83 [1889].

[5]) Commaille, Chem. News **18**, 180 [1868]. — Stolba, Chem. Centralbl. **1869**, 640.

[6]) Duclaux, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 960 [1887].

[7]) Millon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **21**, 828 [1845]. — Herrmann u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1335 [1885]. — Brunner u. Chuard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 595 [1886].

[8]) Hlasiwetz u. Habermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 486 [1870]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **20**, 527 [1870]. — Hönig, Chem. Centralbl. **1880**, 241. — Kiliani u. Kleemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1296 [1884]. — Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 347 [1883]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **9**, 55 [1883]. — Kiliani u. Schäfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1765 [1882]. — Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 182 [1889]. — Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3672 [1899]. — Tollens u. Clowes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 180 [1900].

[9]) Thénard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **48**, 385 [1859]; **52**, 444 [1861]. — Millot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **90**, 611 [1880]. — Dehérain, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 987 [1888]. — Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **11**, 130 [1883]. — Laborde, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **78**, 82 [1874].

[10]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 1540 [1885]. — Morin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 360 [1888]. — Wurtz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 363 [1888].

[11]) Stoehr, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 156 [1891]; **47**, 439, 464 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4105 [1891]. — Etard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **92**, 795 [1881] (die Base soll die Formel $C_6H_{10}N_2$ haben). — Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 259 [1892]. — Gabriel u. Pinkus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2205 [1893]. — Brandes u. Stoehr, Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 481 [1896]. — Ahrens u. Meißner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 532 [1897].

[12]) Emmerling, Chem. Centralbl. **1880**, 807; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 225 [1881]. — Emmerling u. Loges, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 837 [1883].

[13]) Reichardt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **20**, 529 [1870]. — Mendes, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **24**, 420 [1874]. — Kuthe, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 73 [1881]. — Prinsen-Geerlings, Chem.-Ztg. **16**, Rep. 280 [1892]; **17**, Rep. 299 [1893]. — Winter Sugar Cane **23**, 217 [1894]; Chem.-Ztg. **18**, Rep. 291 [1894].

metasaccharin und wenig α- und β-d-Dextrosaccharin[1]). Es entstehen bei nicht zu langer Einwirkung einer nicht zu hoch konzentrierten Kalilauge 2 Säuren, die Glycinsäure, die dreibasisch ist (nach Dubrunfaut $C_{12}H_{18}O_9 + H_2O$; nach Reichardt[2]) $C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$) und die Saccharumsäure[3]) (nach Drenkmann $C_{14}H_{18}O_{11}$). Bei der Einwirkung verdünnter Alkalien entstehen nach mehreren Monaten (im Dunkeln) 50—60% inaktive Milchsäure, 0,5—2% Ameisensäure, 30—50% Gemisch mehrerer Oxysäuren, 1% zerfällt zu CO_2 und Alkohol. Es entstehen nicht Glykolsäure, Oxalsäure, Glykol, Glycerin[4]). Mit $Cu(OH)_2$ und NaOH entstehen bei der Oxydation viel d-Gluconsäure, wenig d-Mannonsäure. Pentosensäuren entstehen nicht[5]). — Traubenzucker + NH_3 + Zinkhydroxyd[6]): Aus den obengenannten Komponenten

entsteht Methylimidazol $\begin{array}{l} CH_3-C-NH \\ \quad\;\; \| \quad\quad\; \rangle CH \\ \;\; HC \quad\; N \end{array}$. Das Zinksalz wird über das Oxalat gereinigt. — Traubenzucker bildet mit $Ba(OH)_2$[7]) glycinsaures Barium und Aceton (unter Luftabschluß erhitzt). (?) Auch Melassinsäure wird bei der Einwirkung von $Ba(OH)_2$ auf geschmolzenen Traubenzucker erhalten. Konz. $Ba(OH)_2$[8]) im Verhältnis von 3 : 1 zu Traubenzuckerlösungen zugesetzt, liefert auch hier beim Erhitzen Milchsäure, bei noch höherer Temperatur (240°) entstehen Ameisen-, Essig-, Oxal-, Milchsäure usw. — $Ca(OH)_2$[9]) löst sich in Traubenzuckerlösungen, verändert diese aber anfänglich nicht, später tritt auch hier Braunfärbung auf unter Bildung von glycinsaurem, melassinsaurem und milchsaurem Ca. Daneben entsteht Saccharin ($C_6H_{10}O_5$) bzw. Saccharinsäure von folgender Konstitution:

$$CH_2OH-CH\cdot O-CH\cdot OH-C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}-CO \quad (\text{O-Brücke zwischen } CH \text{ und } CO)$$

Traubenzucker und metallisches Calcium: Bei der Reduktion mit Calciumdrehspänen unter Durchleitung von CO_2 und Tourbinieren wird aus d-Glucose d-Sorbit gebildet[10]) (5 g Glucose sind in 5 Stunden reduziert). — Traubenzucker und Zink und $ZnCO_3$: Beim Kochen mit Zinkstaub entstehen Acetol und Methylketol neben Polyoxysäuren[11]). — Allen Alkalien[12]) gemeinsam — also auf der Wirkung der OH-Ionen beruhend — ist die Umlagerungsfähigkeit der Glucose zu Ketosen (Fructose) und zu Mannose. Es besteht, abhängig von der Konzentration und der Temperatur, stets ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen strukturisomeren Zuckerarten. Bemerkbar wird diese Umwandlung auch an der Abnahme der Rotation, die sich der 0 nähert und sogar negative Werte annehmen kann. Vgl. darüber besonders Lobry de Bruyn und van Ekenstein[12]). —

---

[1]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 1 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1370.

[2]) Reichardt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **20**, 529 [1870].

[3]) Drenkmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **21**, 24 [1871].

[4]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 136, 701 [1882]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 892 [1882]. — Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 346 [1871] (Äthylidenmilchsäure). — Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 273 [1881]; **26**, 1 [1882]. — Duclaux, Chem. Centralbl. **1894**, 169. — Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1009 [1908].

[5]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 236.

[6]) Windaus u. Knoop, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1166 [1905]. — Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3886 [1906]; **40**, 799 [1907]. — Buchner, Meisenheimer u. Schade, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4217 [1906].

[7]) Kawalier, Journ. f. prakt. Chemie [1] **74**, 28 [1857]. — Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **67**, 113 [1838].

[8]) Schützenberger, Chem. Centralbl. **1876**, 324. — Gautier, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 567 [1878].

[9]) Péligot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **89**, 918 [1879]; **90**, 1141 [1880]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **30**, 50, 809 [1880]. — Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **5**, 169 [1880]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 701, 2953 [1882]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 361 [1883]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **11**, 7 [1883].

[10]) Neuberg u. Marx, Biochem. Zeitschr. **3**, 539 [1907].

[11]) Löb, Biochem. Zeitschr. **12**, 78, 466 [1908].

[12]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 156, 203 [1895]; **16**, 262 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3078 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 949, 1090 [1895]; **46**, 669 [1896]; **47**, 1026 [1897]. — Svoboda, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 107 [1896].

Traubenzucker und H_2SO_4: Traubenzucker liefert mit konz. H_2SO_4 [1]) ohne Zersetzung in der Kälte Glucosesulfosäure. Erhitzen von Traubenzucker (50 g) mit verdünnter (2½ proz.) H_2SO_4 [2]) (im großen Überschuß) liefert Isomaltose; nach Rosin [2]) auch d-Fructose. Traubenzucker mit H_2SO_4-Monohydrat und H_2O zu gleichen Teilen erhitzt [3]) liefert auch Furol. Bei der Einwirkung von H_2SO_4 mittlerer Konzentration [4]) auf Traubenzucker werden viel Humusstoffe gebildet. Über die Entstehung von Lävulinsäure aus Traubenzucker und H_2SO_4 s. Tollens und Grote [5]). — Traubenzucker und HCl: Die Wirkung der HCl [6]) selbst in verdünnterem Zustande ist eine viel tiefer eingreifende als die von H_2SO_4; anfänglich entsteht auch hier Lävulinsäure, jedoch geht die Reaktion meist weiter bis zur vollständigen Umwandlung in Humusstoffe. Durch Einleiten von HCl-Gas in eine alkoholische Traubenzuckerlösung erhält man Methyl-Glucosid [7]) (s. dieses). Werden Traubenzucker und NH_4Cl zusammen geschmolzen, so tritt die Bildung von Glucosinen und huminartigen Substanzen auf, Zucker werden nicht gebildet [8]). — Traubenzucker und Phosphorsäure: Beim Zusammenbringen von Traubenzucker und Phosphorsäure tritt keine Veränderung auf [9]); in der Hitze jedoch tritt reichliche Zersetzung ein [10]). — Traubenzucker und HNO_3: Durch die oxydierende Einwirkung von HNO_3 entsteht aus Traubenzucker — neben Oxalsäure und d-Weinsäure — in erster Linie d-Zuckersäure (s. diese). — Traubenzucker und der elektrische Strom: Angesäuerte Traubenzuckerlösungen sollen — bei nicht zu starken Strömen — Ameisen- und Zuckersäure neben Trioxymethylen liefern [11]). Starke Ströme [12]) führen bis zum völligen Zerfall des Zuckers unter Bildung von H, O, CO, CO_2, H—COH, H—COOH, CH_3—COOH usw. Berthelot [13]) will hierbei auch Alkohol als Reaktionsprodukt nachgewiesen haben, während Drechsel [14]) dieses Resultat anzweifelt. Neben den genannten Substanzen wurden bei einer Elektrolyse in neutraler Lösung Glucoson und furfurolliefernde Substanzen in saurer Lösung noch erhalten d-Arabinose, d-Arabonsäure, Gluconsäure, Trioxyglutarsäure und Zuckersäure. Je länger die Elektrolyse dauert, desto mehr zweibasische Säuren werden gebildet [15]). Auch das Auftreten von Milchsäure [16]) wurde bei der Elektrolyse beobachtet. Durch ultraviolette Strahlen wird Glucose zerlegt. Eine 10 proz. Lösung liefert bei 110 Volt und einer Temperatur von 80—90° 12 T. CO, 12 T. CH_4, 76 T. H_2 und 22 T. CO_2 [17]).

[1]) Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **67**, 113 [1838]. — Hönig u. Schubert, Monatshefte f. Chemie **6**, 746 [1885]; **7**, 474 [1886]. — Musculus u. Meyer, Bulletin de la Soc. chim. [2] **18**, 66 [1872]; Compt. rend. de l'Acad des Sc. **92**, 528 [1881]. — Storer, Chem. Centralbl. **1900**, II, 1068.

[2]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 301 [1891]. — Rosin, Chem.-Ztg. **27**, 172 [1903].

[3]) Girard, Bulletin de la Soc. chim. [2] **41**, 289 [1884]. — Windisch, Chem.-Ztg. **24**, 7 [1900].

[4]) Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **67**, 113 [1838]. — Ost, Chem.-Ztg. **20**, 761 [1896]. — Conrad u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2569, 2843 [1886]. — P. Ehrenberg, Chem.-Ztg. **34**, 1157 [1910].

[5]) Tollens u. Grote, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **206**, 207 [1881].

[6]) Conrad u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2575 [1886]. — Udránzsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 537 [1887]; **12**, 33 [1888] (Wirkung bei Gegenwart von Harnstoff). — Tollens u. Wehmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 314 [1888]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **38**, 442 [1888]. — Tollens u. Krüger, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 40 (Bildung von CO_2). — Windisch, Chem.-Ztg. **24**, 7 [1900] (Bildung von Furol). — Stoklasa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 295 [1895] (Bildung von Furol). — Weiser, Landw. Versuchsstation **52**, 219 (Bildung von Furol). — Berthelot u. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **123**, 567 [1896].

[7]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3687 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 210 [1891].

[8]) Klatt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 350 [1903].

[9]) Wehmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2616 [1887].

[10]) Berthelot u. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **123**, 567 [1896]. — Neuberg u. Hildesheimer, Biochem. Zeitschr. **28**, 525 [1910].

[11]) Renard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **17**, 289 [1879].

[12]) Brown, Chem. News **25**, 249 [1872]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **23**, 54 [1873]. — Gladstone u. Tribe, Chem. News **42**, 267 [1881].

[13]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 949 [1878].

[14]) Drechsel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 378 [1899].

[15]) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **17**, 270 [1909]. — Löb u. Pulvermacher, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 1 [1910].

[16]) Maumené, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 695 [1885].

[17]) Berthelot u. Gaudechon, Acad. des Science 1. August 1910; Chem.-Ztg. **34**, 125 [1910].

Gärung des Traubenzuckers: Traubenzucker kann den verschiedensten Arten der Gärung unterliegen, der alkoholischen, Milchsäure-, Buttersäure-, schleimigen usw. Gärung, deren jede durch besondere Erreger bzw. Enzyme veranlaßt wird. Alkoholische Gärung[1]): Die Hauptgärungserreger unter den Pilzen sind die Hefepilze (Saccharomyceten), die — nach den Buchnerschen Untersuchungen über die Zymase[2]) — ein spezifisches Enzym hervorbringen, das von sich aus imstande ist, die alkoholische Gärung zu verursachen. Neben den Hauptprodukten der Gärung — Alkohol und CO_2 — treten als beständige Nebenprodukte Glycerin, Bernsteinsäure und die sogenannten Fuselöle auf. Die Mengenverhältnisse der bei der Gärung auftretenden einzelnen Körper sind sehr verschieden und abhängig von der Heferasse, Temperatur und anderen Bedingungen. So erhielt z. B. Pasteur[2]) aus 100 T. Glucose 48,3 T. Alkohol, 46,4 T. CO_2, 2,5—3,6 T. Glycerin, 0,3—0,7 T. Bernsteinsäure, 1,3 T. verschiedener nicht näher bestimmter (zum Teil N-haltiger) Substanzen. Ähnliche Zahlen wurden dann öfters beobachtet (Mayer, Tollens, Lippmann[3]) usw.). Zusätze von Phosphaten und Arsenaten bis zu gewissen Grenzen steigern die Gärung der Hefe[4]). Besondere Untersuchungen über die Bildung des Glycerins[5]) bei der Gärung zeigten, daß schnelle Gärung dessen Menge erhöht, dagegen langsame Gärung, Mangel an Lebensmitteln usw. seinen Gehalt verringern. Nach Udránzsky[6]) ist die Quelle der Glycerinbildung der Hefengärung das Lecithin, während Müller[7]), Wortmann[7]) usw. die Glycerinbildung von der Hefengärung als unabhängig ansehen. Ähnliche Verhältnisse des Milieus, wie sie bei der Glycerinbildung beobachtet wurden, beherrschen auch die Bernsteinsäurebildung[8]). — Zymasegärung: Buchner[9]) gelang es, durch Hefepreßsaft — gewonnen durch Zerreiben von Hefe mit feinem Quarzsand bei 50 Atm. Druck und nachherigem Abpressen der breiförmigen Masse — eine vollkommene alkoholische Gärung einzuleiten, die durch ein in den Hefezellen enthaltenes Enzym, Zymase genannt, verursacht wird. In zahlreichen ausführlichen Publikationen wurde der Einfluß der Heferasse, der Temperatur usw. geprüft. Durch Alkohol, Äther, Aceton wird die Zymase aus den Lösungen gefällt. — Milchsäuregärung des Traubenzuckers: Die Milchsäuregärung[10]) wird durch einen Spaltpilz verursacht. Verschiedene Spaltpilze vermögen diese Gärung zu veranlassen; welche hauptsächlich daran Anteil haben, ist noch nicht genau entschieden. Auch bei der Milchsäuregärung, die als Hauptprodukt nur Milchsäure liefert, treten

[1]) Lavoisier, Oeuvres **3**, 780. — Gay-Lussac, Annales de Chim. et de Phys. [1] **95**, 311. — Dumas u. Boullay, Annales de Chim. et de Phys. [2] **37**, 1 [1828]. — Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 945 [1856]. — Schunk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **66**, 174 [1847]. — Sieben, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 837 [1884]. — Jodlbauer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 344 [1888]. — Kosutany, Landw. Versuchsstationen **49**, 173 [1898]. — Elion, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **23**, 401 [1894]. — Wohl, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 1169 [1907]. — Slator, Journ. Chem. Soc. **93**, 217 [1907] — und viele andere.

[2]) E. Buchner u. Hahn, Die Zymasegärung. München 1903. — J. Meisenheimer, Sammelref. Biochem. Centralbl. **6**, 161 [1907] — Pasteur, Annales de Chim. et de Phys. [3] **58**, 330, 355, 362 [1860].

[3]) Mayer, Landw. Versuchsstationen **14**, 1, 170. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1648 [1879].

[4]) Harden u. Young, Proc. Roy. Soc. **77**, Ser. B, 405 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1625; Proc. Chem. Soc. **22**, 283 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, 538.

[5]) Boussingault, Annales de Chim. et de Phys. [5] **22**, 98 [1881]. — Müller-Thurgau, Chem.-Ztg. **10**, 322 [1886]. — Thilmann u. Hilger, Chem. Centralbl. **1889**, I, 260. — Rau, Chem. Centralbl. **1892**, II, 155. — Straub, Chem.-Ztg. **19**, 405 [1895]. — Kulisch, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 418.

[6]) Udránzsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 539 [1887].

[7]) Müller-Thurgau, Chem.-Ztg. **19**, 1593 [1895]. — Wortmann, Chem.-Ztg. **22**, 679 [1898]. — Effront, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 92 [1894]. — Laborde, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 344 [1899].

[8]) Blumenthal, Chem. Centralbl. **1894**, II, 618. — Straub, Chem.-Ztg. **19**, 405 [1895]. — Kayser u. Dienert, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **19**, 353 [1901]. — Thylmann u. Hilger, Chem. Centralbl. **1889**, 260. — Effront, Le sucre indigène **44**, 76.

[9]) Buchner, Rapp u. Albert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 117, 1110, 2668 [1897]; **31**, 209, 568, 1084, 1090, 1531 [1898]; **32**, 127, 2086 [1899]; **33**, 266, 971, 3307 [1900]; **34**, 1523 [1901].

[10]) Boutron u. Frémy, Annales de Chim. et de Phys. [3] **2**, 257 [1842]. — Blondeau, Journ. de Physiol. **1848**, 244, 336. — Pasteur, Annales de Chim. et de Phys. [3] **2**, 257 [1842]. — Marpmann, Archiv d. Pharmazie **24**, 243. — Kayser, Chem. Centralbl. **1895**, II, 92. — Henneberg, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **32**, 887 [1903]. — E. Buchner u. J. Meisenheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **349**, 124 [1906].

Nebenprodukte wie Kohlen-, Ameisen-, Essig-, Propion-, Buttersäure, Mannit, Alkohol usw. auf, deren Menge von Temperatur, von bestimmten Fermenten, von sekundären Zersetzungen abhängen soll[1]). Die entstehende Milchsäure ist sowohl d, l-Milchsäure, wie auch d-Milchsäure und l-Milchsäure. — Valeriansäuregärung des Traubenzuckers: Im Preßsafte von Ascariden[2]) (Ascaris lumbricoides) wurde ein Enzym gefunden, das Traubenzucker gemäß der Gleichung: $4\,C_6H_{12}O_6 = 3\,C_5H_{10}O_2 + 9\,CO_2 + 9\,H_2$ in Valeriansäure, CO_2 und Wasserstoff spaltet. — Buttersäuregärung des Traubenzuckers: Eine Traubenzuckerlösung, die sich in Milchsäuregärung befindet, geht nach Hinzufügen von Na_2CO_3, $ZnCO_3$ oder $CaCO_3$ bei höherer Temperatur (30—40°) in Buttersäuregärung über[3]). Diese Gärung, die in der Hauptsache nach dem Schema $C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + H_2$ verläuft, wird auch durch Spaltpilze verursahte, über deren Wesen noch nicht viel bekannt ist, zum Teil sind sie anaerob, zum Teil aerob, ohne daß man bis jetzt weiß, welche von ihnen besonders die Buttersäuregärung begünstigen. Mit Bacillus butylicus[4]) erhält man aus 100 g Glucose 0,7 g n-Buthylalkohol; 2,8 g Äthylalkohol; 48,1 g CO_2; 1,6 g H_2; 3,4 g H—COOH; 26,0 g Buttersäure; 7,5 g Essigsäure; 10,0 g Milchsäure. — Schleimige Gärung des Traubenzuckers. Diese Gärung, die nicht durch einheitliche Erreger erzeugt wird, führt zu noch sehr umstrittenen Produkten[5]). Pasteur — ihr Entdecker — gab als Ergebnisse der Gärung CO_2, Mannit, H und einen Gummi an. Andere Forscher beobachteten auch diesen Gummi oder Schleim und behaupteten, er bestehe aus Cellulose[6]), andere behaupten[5]), er bestehe aus einer besonderen Gummiart Dextran. — Neben diesen Hauptgärungen kann der Traubenzucker auch noch durch Gärungserreger in verschiedene andere Produkte, wie Aldehyd, Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure usw. übergehen. Wichtig ist dann noch, daß es im Tierreiche sogenannte Oxydasen gibt, die auf Traubenzucker verändernd einwirken können (vornehmlich unter Verbrennung zu H_2O und CO_2)[7]). — Bei der Einwirkung von Typhusbazillen auf Traubenzucker entstehen Essigsäure, Ameisensäure und eine Spur Alkohol[8]).

Derivate: Glucose-monosulfosäure nach Salomon[9]) $C_6H_{12}O_6 \cdot SO_3$, nach Péligot[10]) $(C_6H_{12}O_6)_4SO_3$. Entsteht aus 1 T. Glucose und 1,5 T. konz. H_2SO_4 in der Kälte; sehr zersetzlich. Nach Hönig und Schubert[11]) existiert diese Verbindung überhaupt nicht.

Glucose-trisulfosäure $C_6H_{12}O_{15}S_3 = C_6H_9(HSO_3)_3O_6$. Entsteht aus der Tetrasulfosäure beim Stehen[12]). Das Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = +43{,}2°$ (c = 11). Salze: $(C_6H_9S_3O_{15})_2Ba_3 + H_2O$; krystallisiert. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure.

---

[1]) Jacquemin, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **23**, 229. — Kretzschmar, Chem.-Ztg. **12**, 943 [1888]. — Mayer, Chem. Centralbl. **1891**, II, 352. — Weigmann, Chem. Centralbl. **1895**, I, 391. — Proskauer, Chem. Centralbl. **1894**, II, 995. — Kruis u. Rayman, Chem. Centralbl. **1895**, II, 311. — Jacksch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, Rep. 780 [1886]. — Henneberg, Chem. Centralbl. **1901**, II, 650; Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **30**, 1065 [1900]. — Schierbeck, Chem.-Ztg. **24**, 322 [1900]. — Jensen, Chem. Centralbl. **1898**, 900.

[2]) Weinland, Zeitschr. f. Biol. **42**, 55 [1901]; **43**, 86 [1902]; **45**, 113 [1904].

[3]) Pelouze u. Gélis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 241 [1843]. — Bensch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **61**, 174 [1847]. — Grillone, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 127 [1872]. — Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1188 [1884]. — Claflin, Chem. Centralbl. **1897**, II, 339. — Baier, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **24**, 612 [1895].

[4]) Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1410 [1908].

[5]) Pasteur, Bulletin de la Soc. chim. **1861**, 31. — Scheibler, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **24**, 309 [1874]. — Schmidt-Mühlheim, Archiv f. d. ges. Physiol. **27**, 490 [1882]. — Kramer, Monatshefte f. Chemie **10**, 467 [1889].

[6]) Durin, Journ. de fabr. de sucre **17**, 30 [1876]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **26**, 752 [1876]. — Andrlik, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **20**, 84 [1895].

[7]) Spitzer, Chem. Centralbl. **1894**, II, 954; Archiv f. d. ges. Physiol. **60**, 303 [1894]; **67**, 615 [1894]. — Salkowski, Chem. Centralbl. **1895**, I, 284. — Portier, Chem.-Ztg. **22**, 88 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, II, 669. — Bach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 951 [1897]. — Jacoby, Chem. Centralbl. **1899**, II, 559. — Pohl, Chem. Centralbl. **1896**, II, 1122. — Gérard u. Abélons, Chem.-Ztg. **23**, 1076 [1899]; **24**, 688 [1900]. — Bach u. Battelli, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1351 [1903]. — Über die sonstigen Spaltungsgärungen vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 433 ff.

[8]) Harden, Proc. of Chem. Soc. **17**, 57 [1901]. — Sera, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankheiten **66**, 162 [1910].

[9]) Salomon, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **11**, 147 [1883].

[10]) Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **67**, 113 [1838].

[11]) Hönig u. Schubert, Monatshefte f. Chemie **6**, 746 [1885]; **7**, 474 [1886].

[12]) Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 1 [1879]. — Naquet, Zeitschr. f. angew. Chemie **1892**, 528.

Glucose-tetrasulfosäure $C_6H_{12}O_{18}S_4 = C_6H_8(HSO_3)_4O_6$. Entsteht aus Glucose-tetrasulfosäurechlorid $C_6H_{11}ClS_4O_{17}$ durch Behandlung mit kaltem Wasser[1]). Die Tetrasulfosäure selbst ist unbeständig; das Bariumsalz $(C_6H_8S_4O_{18})Ba_2 + 5\,H_2O$ ist ein hygroskopisches Pulver; an der Luft tritt Schwärzung ein. Die freie Säure zeigt eine Drehung $[\alpha]_D = +51$ bis $+52°$.

Kohlenhydratschwefelsäureester. Diese Verbindungen werden unter den schwefelhaltigen Verbindungen abgehandelt werden (s. den Beitrag von C. Funk).

Glucose-dinitrat $C_6H_{10}O_{10}N_2 = C_6H_{10}(NO_2)_2O_6$ (?). Entsteht aus Glucose, die in ein Gemisch gleicher Teile HNO_3 und H_2SO_4 eingetragen wird[2]). Weiße, explosive, in Wasser unlösliche Verbindung. Mit alkoholischer NaOH entsteht ein partiell denitriertes Produkt und Oxybrenztraubensäure[3]).

Glucose-pentanitrat $C_6H_7O_{16}N_5 = C_6H_7(NO_2)_5O_6$. Darstellung wie bei l-Arabinose-Tetranitrat[4]). Weiche Masse, die bei 0° fest wird. Löslich in Alkohol, unlöslich in H_2O. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +98{,}7°$ (in Alkohol) (c = 6). Langsame Zersetzung bei 50°, schnelle bei 135°. Reduziert Fehlingsche Lösung.

Glucose-phosphorsäuren $C_6H_{12}O_6 \cdot HPO_3$. Soll durch Phosphoroxychlorid aus Helicin (Oxydationsprodukt des Salicins) entstehen[5]); ferner bei der Hydrolyse von einigen Nucleinsäuren[6]). Auch Traubenzucker scheint mit Phosphorsäure bei direkter Einwirkung diese Verbindung zu geben. Natriumsalz — $C_6H_{11}Na_2PO_3$ — zerfließlich, löslich in H_2O und Alkohol, unlöslich in Äther. Mit Bleiessig entstehen 2 Salze, $C_6H_9Pb_2PO_9$ und $(C_6H_{11}PO_8)_2PbO$. Es entsteht ferner aus Hexosen bei Anwesenheit von 1% H_3PO_4 während der Hefegärung eine **Glucose-diphosphorsäure**[7]). Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4(PO_4H_2)_2$. Die freie Säure ist sehr unbeständig. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert. Bleisalz $C_6H_{10}O_4(OPbP_4)_2$. Silbersalz $C_6H_{10}O_4(OP_4Ag_2)_2$, weißes, lichtempfindliches Pulver. Ba-Salz $C_6H_{10}O_4(OP_4Ba)_2$ und Ca-Salz $C_6H_{10}O_4(OP_4Ca)_2 + H_2O$[7]). — **Synth. Glucosephosphorsäure** $C_6H_{13}O_9P$. 180 g Glucose, gelöst in 3—4 l H_2O, werden mit 500 g $CaCO_3$ versetzt; dazu kommt allmählich unter Schütteln Phosphoroxychlorid, und zwar 154 g gelöst in 500 ccm Chloroform. Die Lösung muß stets neutral bleiben. Nach 12 Stunden wird filtriert und das Filtrat zwischen 35—40° eingeengt auf 1 l. Nach dem Filtrieren wird in Alkohol eintropfen gelassen, wobei das Ca-Salz des Glucosephosphorsäureesters ausfällt. Das Ca-Salz ist ein weißes, luftbeständiges Pulver $C_6H_{11}O_9PCa$. Mit Bleiessig und Ammoniak erhält man einen Niederschlag. Fehlingsche Lösung wird reduziert. Mit Magnesiamischung und Ammoniummolybdat tritt keine Fällung ein. Mit Hefe keine Gärung[8]).

Glucose-borsäure. Entsteht beim Erhitzen von Glucose mit Borax[9]). Amorph; löslich in Äther; durch H_2O tritt Zerlegung in die Bestandteile ein. Ähnliche stark saure Verbindungen werden durch verschiedene Borate mit Glucose erhalten, die aber alle gegen H_2O unbeständig sind.

Glucose-diacetat $C_{10}H_{16}O_8 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$. Entsteht in der Wärme aus Glucose und Essigsäureanhydrid[10]). Hellgelbe, hygroskopische Masse. Schmelzp. unter 100°. Löslich in Alkohol, Wasser; unlöslich in Benzol. Böning[11]) stellte diese Verbindung als weiße, ätherlösliche Masse dar. Schmelzp. 60°.

---

[1]) Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 1 [1878]. — Schmidt u. Rosenkek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2456 [1884].

[2]) Carey-Lea, Bulletin de la Soc. chim. [2] **10**, 415 [1868].

[3]) Berl u. Smith, Journ. Chem. Soc. Ind. **27**, 534 [1908]; Chem. Centralbl. **1908, III**, 687.

[4]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

[5]) Amato, Gazzetta chimica ital. **1**, 56 [1871]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 413 [1871]. — Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **54**, 81 [1857].

[6]) Levene, Amer. Chem. Journ. **24**, 190 [1902].

[7]) Youg, Proc. Roy. Soc. **21**, 528 [1909]. — Vgl. jedoch v. Lebedew, Biochem. Zeitschr. **28**, 213 [1910].

[8]) Neuberg u. Pollak, Biochem. Zeitschr. **23**, 515 [1909]; **26**, 526 [1910]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2060 [1910].

[9]) Dunstan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2504 [1883]. — Klein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **99**, 144 [1884]. — Lambert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 1016 [1889]. — Donath, Chem.-Ztg. **17**, 1826 [1893]. — Magnanini, Chem. Centralbl. **1890**, II, 90. — Kahlenberg u. Schreiner, Zeitschr. f. physikal. Chemie **20**, 557 [1896]. — Hundeshagen u. Kaufmann, Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 73. — Jehn, Archiv d. Pharmazie **25**, 250; **26**, 495.

[10]) Schützenberger u. Naudin, Bulletin de la Soc. chim. **212**, 107, 204 [1869]. — — Schützenberger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **68**, 814, 863 [1869]; Annales de Chim. et de Phys. [4] **21**, 235 [1870].

[11]) Böning, Diss. 1888. — Acree u. Hinkins, Amer. Chem. Journ. **28**, 370 [1902].

Glucose-triacetat $C_{12}H_{19}O_9 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_3O_6$. Entsteht neben dem Diacetat, nur ist es in Benzol löslich[1]). Weiße, amorphe Masse von bitterem Geschmack. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther, Benzol. Schmelzp. 65°. Durch viele Fermente (Diastase, Pankreatin usw.) soll bei 37° Hydrolyse eintreten; diese Reaktion soll umkehrbar sein. Die Verbindung dreht rechts.

Glucose-tetraacetat $C_{14}H_{20}O_{10} = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_6$. Entsteht aus Glucose und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Na-Acetat in der Wärme[2]). Weiße Nädelchen. Schmelzp. 98°. Die Acetylierung geschieht am besten durch ein Gemisch von 100 g Essigsäureanhydrid, 30 g $ZnCl_2$ und 100 g Essigsäure)[3]).

Glucose-pentaacetat $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$. Es gibt drei verschiedene — α, β und γ — Pentaacetate, die isomer sind[4]).

α-Glucose-pentaacetat[5])

$$
\begin{array}{ll}
 & CHO(C_2H_3O) \\
 & | \\
 & CHO(C_2H_3O) \\
O & \\
 & CHO(C_2H_3O) \\
 & | \\
 & CH \\
 & | \\
 & CHO(C_2H_3O) \\
 & | \\
 & CH_2O(C_2H_3O)
\end{array}
$$

10 g Glucose + 50 g Acetylchlorid werden nach 8 Stunden in Chloroform gelöst, mit Na_2CO_3 durchgeschüttelt, das Chloroform wird abgedunstet und der Rückstand mit Äther überschichtet[6]). Weiße Nadeln. Die ausfallenden Krystalle sind α-Glucose-Pentaacetat. Schmelzp. 112—113°; vorsichtig erwärmt, ist es unzersetzt flüchtig. Geschmack schwach bitter; nicht hygroskopisch. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ebenso leicht in $CHCl_3$, C_6H_6, CH_3COOH. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +101,75°$ ($CHCl_3$), $[\alpha]_D = +99°$ (C_6H_6). Die Verbindung zeigt ein starkes Reduktionsvermögen. Mit alkoholischem Kali tritt Rückbildung von Traubenzucker ein.

β-Glucose-pentaacetat. 1) 20 T. wasserfreie Glucose werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid und 10 T. wasserfreiem Na-Acetat auf dem Wasserbade gelöst, nach einiger Zeit ($1^1/_2$ Stunden) wird die Essigsäure vertrieben, der Rückstand mit H_2O behandelt und aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert[4])[5]). 2) 1,8 g β-Glucose werden bei 0° eingetragen in ein Gemisch aus Essigsäureanhydrid (7 g) und Pyridin (10 g), das Gemenge wird 2 Tage stehen gelassen und dann eingetragen in ein Gemisch aus Wasser und Eis[7]). Weiße Warzen[4]). Schmelzp. 130—131°[7]), im Vakuum ist es bei 130° sublimierbar. Nicht hygroskopisch. Geschmack bitter. Nicht löslich in kaltem Wasser, Ligroin, schwer löslich in heißem H_2O, CH_3—$COOH$, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, C_6H_6. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +3,66°$ ($CHCl_3$), $[\alpha]_D = +2,8°$ (C_6H_6). Die Verbindung reduziert stark. Mit alkoholischem KOH tritt Rückbildung von Traubenzucker ein. Mit $ZnCl_2$ Verwandlung in die α-Verbindung.

---

[1]) Böning, Diss. 1888. — Acree u. Hinkins, Amer. Chem. Journ. **28**, 370 [1902].

[2]) Istrati u. Edeleanu, Chem.-Ztg. **16**, 102 [1892]. — Kremann, Monatshefte f. Chemie **23**, 488 [1902].

[3]) Law, Chem.-Ztg. **32**, 365 [1908].

[4]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1619 [1878]. — Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 265 [1880]. — Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 194, 630 [1895]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **1**, 147 [1895]. — Kremann, Monatshefte f. Chemie **23**, 479 [1902].

[5]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **60**, 98 [1860]. — Schützenberger u. Naudin, Bulletin de la Soc. chim. [1] **12**, 107 [1869]. — Franchimont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **89**, 713 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1940 [1879]; **25**, Ref. 911 [1892]; Chem. Centralbl. **1892**, II, 706. — Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 219 [1883]; Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **11**, 639 [1883]. — Skraup u. König, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1115 [1901]. — Königs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 974 [1901].

[6]) Erwig u. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1464, 2209 [1889]. — Skraup, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2413 [1899]. — Ryan, Proc. Chem. Soc. **15**, 196. — Skraup u. Kremann, Monatshefte f. Chemie **22**, 377 [1901].

[7]) Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **353**, 106 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, 1536.

γ-Glucose-pentaacetat. 3 g wasserfreie Glucose werden mit 12 g Essigsäureanhydrid und 0,3 g Chlorzink behandelt. Das Reaktionsprodukt wird aus 95 proz. Alkohol umkrystallisiert; hierbei fallen zuerst die α- und β-Derivate aus; der Rückstand besteht aus der γ-Form. Weiße Nadeln. Schmelzp. 86°, sublimierbar (Vakuum). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Wasser (warm), $CHCl_3$, C_6H_6. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +60°$ ($CHCl_3$)[1]), $[\alpha]_D = +57°$ (C_6H_6). Mit alkoholischer KOH tritt Rückbildung von Glucose ein, mit $ZnCl_2$ Verwandlung in die α-Verbindung.

α-Acetochlor-glucose (α-Glucose-chlortetraacetat) $C_{14}H_{19}O_9Cl = C_6H_7(C_2H_3O)_4ClO_5$. Bildet sich aus 3 g Glucose-α-pentaacetat und 10 g Chloracetyl beim Sättigen bei —20° (ev. unter Kühlung mit flüssiger Luft) mit Chlorwasserstoffgas und darauffolgendem Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 45° (20—30 Stunden)[2]). Der Sirup wird darauf in Äther gelöst, neutralisiert ($NaHCO_3$) und die ätherische Lösung zum Krystallisieren gebracht. Lange Nadeln. Schmelzp. 63—64°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

β-Acetochlor-glucose $C_{14}H_{19}O_9Cl$ **(β-Glucose-chlortetraacetat).** Die Darstellung ist analog derjenigen der α-Verbindung aus Glucose-β-pentaacetat[2])[3]). Feine Nadeln. Bitterer Geschmack. Schmelzp. 73 bis 74°; Siedep. (im Vakuum) 240°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +165{,}76°$[4]) (c = 2), $[\alpha]_D = +147°$[5]). Reduktionsvermögen ist vorhanden, Alkali bewirkt Verseifung. Mit Eisessig, Ba- oder Ag-Acetat tritt Rückbildung von Glucose-Pentaacetat ein.

α-Acetobrom-glucose $C_{14}H_{19}O_9Br = C_6H_7(C_2H_3O)_4BrO_5$ **(α-Glucose-bromtetraacetat).**

$$O\begin{cases} CHBr \\ | \\ CHO(C_2H_3O) \\ | \\ CHO(C_2H_3O) \\ | \\ CH \end{cases}\\ \quad CHO(C_2H_3O) \\ \quad | \\ \quad CH_2O(C_2H_3O)$$

Darstellung wie die entsprechende Chlorverbindung[2]). Kleine Prismen (aus Ligroin). Schmelzp. 79—80°; zersetzlich; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die ätherische Lösung lagert sich, mit Na_2CO_3 geschüttelt, nach 48 Stunden in die β-Verbindung um.

β-Acetobrom-glucose $C_{14}H_{19}O_9Br$ (β-Glucose-bromtetraacetat). Darstellung wie die entsprechende Chlor-Verbindung[2])[6]). Ferner nach Moll[7]): 10 g wasserfreie Glucose werden mit 40 g Bromacethyl am Rückflußkühler in der Kälte behandelt, dann wird das Reaktionsprodukt mit H_2O gewaschen und aus Äther umkrystallisiert. Lange Nadeln. Schmelzp. 88 bis 89°, an der Luft zersetzlich. Wenig löslich in Wasser, Ligroin, besser löslich in Methylalkohol, Äther, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{19} = +198{,}10°$ ($CHCl_3$). Wässerige Lösungen sind zersetzlich. Fehlingsche Lösung wird reduziert. Mit Eisessig und Silberacetat tritt Rückbildung von Glucose-β-pentaacetat ein. Schüttelt man eine ätherische Lösung von β-Acetobromglucose mit Ag_2CO_3, fügt allmählich Wasser hinzu, so wird der größte Teil des Brom durch OH - Gruppen ersetzt, und es entsteht eine Tetraacetylglucose. Daneben geht noch eine zweite Reaktion vor sich: $2\,C_{14}H_{19}O_9Br$

[1]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1619 [1878]. — Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 265 [1880]. — Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 194, 630 [1895]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **1**, 147 [1895]. — Kremann, Monatshefte f. Chemie **23**, 479 [1902].

[2]) Fischer u. Armstrong, Chem. Centralbl. **1901**, I, 884; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2890 [1901]; **35**, 883 [1902].

[3]) Skraup u. Kremann, Monatshefte f. Chemie **22**, 1037 [1901].

[4]) Arlt, Monatshefte f. Chemie **22**, 144 [1901].

[5]) Colley, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **70**, 401 [1870]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **20**, 380 [1870]. — Fischer u. Armstrong, Chem. Centralbl. **1901**, I, 884; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2892 [1901]; **35**, 883 [1902].

[6]) Königs u. Knorr, Chem. Centralbl. **1900**, II, 180; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 957 [1901].

[7]) Moll van Charante, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **21**, 42 [1902].

- $H_2 = C_{28}H_{28}O_{19}$ — 2 HBr. Man erhält so ein Octaacethylderivat eines Zuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ [1]).

β-Acetodibrom-glucose (Glucose-β-dibromtriacetat) $C_{12}H_{16}O_7Br_2 = C_6H_7(C_2H_3O)_3Br_2O_4$. Darstellung wie bei der Monoverbindung, nur tritt hier längere Einwirkung von HBr ein[2]) (bis zu 8 Tagen). Nadeln. Schmelzp. 173°. Wenig löslich in Wasser, Ligroin, kaltem Alkohol, Äther, Benzol. Leicht löslich in Aceton und $CHCl_3$. Ein Bromatom ist nur schwach gebunden (abspaltbar mit Ag_2CO_3). Reduktionsvermögen tritt erst nach Erwärmen mit verdünnten Säuren auf.

Tetraacethylglucosepyridiniumbromid. Pyridin und β-Acetobromglucose addieren sich in molekularen Mengen, wobei wahrscheinlich in 2 isomeren Formen Tetraacethylglucosepyridiniumbromid entsteht[3]).

Glucose-α-nitrotetraacetat (α-Acetonitro-glucose) $C_{14}H_{19}O_{12}N = C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)O_5$[4]). Weiße Nadeln. Schmelzp. 92°. Löslich in Eisessig und Chloroform. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +1{,}536°$ (in $CHCl_3$). Beim Umkrystallisieren entsteht die β-Verbindung.

Glucose-β-nitrotetraacetat (β-Acetonitro-glucose). 2 g Glucose-β-Pentaacetat werden in 10 ccm $CHCl_3$ gelöst (Eiskühlung) und mit einer Mischung von 20 ccm rauchender HNO_3 und 30 ccm $CHCl_3$ versetzt, sodann wird das Gemisch auf Eis gegossen, die abgehobene Chloroformlösung wird verschiedentlich mit H_2O gewaschen und das $CHCl_3$ verdampft. Der Rückstand wird aus Äther und Alkohol umkrystallisiert[5]). Rhombische Prismen oder Tafeln. Schmelzp. 150 bis 151°. Spez. Gew. 1,3478 (18°). Wenig löslich in H_2O, Ligroin, Alkohol, Methylalkohol, Äther, leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +159°$, $[\alpha]_D^{18} = +149{,}19°$ [2]), $[\alpha]_D = +143{,}65°$ [5]). Die Verbindung reduziert stark; mit Wasser gekocht tritt NH_3-Abspaltung ein. Mit Eisessig und Na-Acetat tritt Rückbildung von Glucose-β-pentaacetat ein.

Glucose-tetraweinsäure $C_{22}H_{26}O_{25} = C_6H_6(C_4H_5O_5)_4O_5$. Entsteht aus Glucose und Weinsäure bei 100°. Sie kommt in reifen Trauben vor, reduziert die Fehlingsche Lösung, beim Kochen tritt Rückbildung der Komponenten ein[6]). Die Verbindung gibt Ca, Mg, Pb-Salze usw.

Glucose-dibernsteinsäure $C_{14}H_{18}O_{11} = C_6H_8(C_4H_5O_3)_2O_5$[7]). Brauner Sirup. In Wasser ist er nicht löslich.

Glucose-mono- und di-benzoat. 5 g Glucose werden in 15 ccm H_2O gelöst und mit 200 ccm NaOH (10%) gemischt; die Lösung wird allmählich mit 30 ccm Benzoylchlorid versetzt[8]). Ölige Massen, die reduzieren.

Glucose-tribenzoat $C_{27}H_{24}O_{12} = C_6H_9(C_7H_5O_2)_3O_6$. Entsteht durch Benzoylieren von Traubenzucker (neben höheren Homologen). Nadeln. Schmelzp. 80°. Löslich in Benzol und Alkohol. Mit starken Säuren erwärmt, tritt Furolbildung ein[9]).

Glucose-tetrabenzoat $C_{34}H_{28}O_{10} = C_6H_8(C_7H_5O)_4O_6$. Entsteht als Hauptprodukt bei der Benzoylierung[10]). Weiße Krystalle. Schmelzp. 60—64°. Es zeigt Rechtsdrehung und ist unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol. Reduziert. Kueny gibt den Schmelzp. 141° an.

Glucose-pentabenzoat $C_{41}H_{32}O_{11} = C_6H_7(C_7H_5O)_5O_6$. Bildet sich durch wiederholtes Benzoylieren[11]). Weiße Nadeln. Schmelzp. 179°. Löslich in Wasser, Äther. Mit KOH tritt Verseifung in die Komponenten ein. Reduziert nicht (Fehlen der Aldehydgruppe).

---

1) Purdie u. Irvine, Journ. Chem. Soc. **85**, 1049 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 891. — Fischer u. Delbrück, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2776 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 972.

2) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 834 [1902].

3) Fischer u. Raske, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1750 [1910].

4) Königs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4343 [1901]. — Skraup u. Kremann, Monatshefte f. Chemie **22**, 1037 [1901].

5) Kremann, Monatshefte f. Chemie **23**, 479 [1902].

6) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **54**, 74 [1858]. — Guyard, Bulletin de la Soc. chim. [1] **41**, 291 [1884].

7) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **54**, 74 [1858]. — Brunner u. Chuard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 600 [1886]. — Buignet, Annales de Chim. et de Phys [3] **51**, 282 [1856].

8) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3220 [1886].

9) Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 330 [1890]. — Udránszky u. Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2744 [1888].

10) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3220 [1886]. — Sorokin, Journ. f. prakt. Chemie [1] **37**, 311 [1888]. — Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 330 [1890].

11) Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 389 [1889]. — Panormoff, Chem. Centralbl. **1891**, II, 853. — Baisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 339 [1894].

Glucose-dimethylacetal $C_8H_{18}O_7 = CH_2OH(CHOH)_4CH(OCH_3)_2$. Entsteht aus Glucose (1 T.) mit Methylalkohol (20 T.), der 1% HCl enthält beim Schütteln; darauf muß man mit Ag_2CO_3 neutralisieren, einengen (Vakuum) und den Rückstand mit Essigester ausziehen[1]). Sirup, süßer Geschmack. Löslich in Alkohol, Wasser, nicht löslich in Aceton. Die Verbindung zeigt kein Reduktionsvermögen.

Trimethylglucose $C_9H_{18}O_6 = C_6H_9(CH_3)_3O_6$. Entsteht aus dem α-Methyl-Glucosid der Trimethylverbindung mit HCl [2]). Sirup. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +79°$, reduziert.

Tetramethylglucose $C_{10}H_{20}O_6 = C_6H_8(CH_3)_4O_6$ [2]). Darstellung wie oben. Sie existiert in 2 Formen α- und β-Tetramethylglucose. Nadeln. Schmelzp. 88—89°, reduziert. Multirotation. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +100,8°$ (c = 5,236) (Wasser frisch dargestellt); Drehung $[\alpha]_D^{20} = +83,3°$ (konstant). Erhitzt man die α-Form, so entsteht vorwiegend die β-Form mit einer Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +73,1°$.

Tetramethylglucoseoximmethyläther $C_6H_8ON(OCH_3)_5$. Bildet sich durch Methylierung von Glucoseoxim mit Methyljodid und Silberoxyd. Flüssigkeit. Siedep. (bei 30° im Vakuum (160—165° [3]).

Tetramethylglucoseanilid $C_{16}H_{25}O_5N$. Bildet sich durch Methylierung von Glucoseanilid mit Methyljodid und Silberoxyd Krystalle (aus Methylalkohol). Schmelzp. 132—134°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +236,4°$ (c = 3,024, Aceton)[3]).

Pentamethylglucose $C_6H_7(CH_3)_5O_6$ = Tetramethyl-β-methylglucosid. Entsteht aus Tetramethylglucose durch Jodmethyl und Ag_2O [2]). Weiße Nadeln. Schmelzp. 42—43°. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -13,99°$, reduziert $AgNO_3$-Lösung.

α-Phenyldesoxyglucose $C_6H_7O_2(C_6H_5)_3$. 50 g Glucose werden in 500 ccm H_2SO_4 gelöst; die Lösung wird mit 200 ccm Benzol versetzt und dann die ganze Masse in Wasser gegossen; hierauf wird das überschüssige Benzol abdestilliert. Die Verbindung ist löslich in Phenol; mit HNO_3 entsteht Benzaldehyd[4]).

Glucose-äthylmercaptal $C_{10}H_{22}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$. 70 g Traubenzucker werden mit 70 g rauchender HCl und mit 40 g Äthylmercaptan geschüttelt. Nach 20 Minuten werden die gebildeten Krystalle erst aus Alkohol, dann aus H_2O umkrystallisiert[5]). Nadeln oder Blättchen. Schmelzp. 127—128°. Die Verbindung ist geruchlos, ihr Geschmack bitter, sie ist ungiftig. Das Mercaptal ist schwer löslich in kaltem H_2O, Äther, Benzol, leichter löslich in warmem Wasser und Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -29,8°$. Reduziert nicht. Mit Säuren tritt Hydrolyse ein. Das Mercaptal bildet Salze (Na, K), hat also Säurecharakter. Wird vom Kaninchen größtenteils unverändert ausgeschieden[5]).

Glucose-amylmercaptal $C_{16}H_{34}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5(SC_5H_{11})_2$. Darstellung wie oben[5]). Nadeln. Schmelzp. 138—142°. Wenig löslich in H_2O, Alkalien, mehr löslich in heißem Alkohol.

Glucose-äthylenmercaptal $C_8H_{16}O_5S_2 = CH_2OH-(CHOH)_4-CH\langle{}^{SCH_2}_{SCH_2}$ (s. die Arabinose-Verbindung)[6]). Feine Nadeln. Schmelzp. 143°. Geschmack bitter. Löslich in heißem Alkohol und Wasser, wenig löslich in Äther, $CHCl_3$, C_6H_6, Ligroin. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -10,81°$ (c = 10,8).

Glucose-trimethylenmercaptal $C_9H_{18}O_5S_2 = C_6H_{12}O_5 \cdot C_3H_6S_2$. Nadeln. Schmelzp. 130°. Geschmack bitter. Etwas löslich in H_2O [6]).

Glucose-benzylermcaptal $C_{20}H_{24}O_5S_2 = C_6H_{10}O_5 \cdot (SCH_2C_6H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp. 133°. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol[5]).

Glucose-monomethylen-Verbindung $2\,C_6H_{10}(CH_2)O_6 + H_2O$ [7]). Entsteht aus Glucose

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1146 [1895]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **34**, 181 [1895].

[2]) Purdie u. Irvine, Proc. Chem. Soc. **19**, 192 [1903]; Journ. Chem. Soc. **83**, 1021, 1037 [1903]; **85**, 1049 [1904]; Biochem. Zeitschr. **22**, 369 [1909].

[3]) Irvine u. Gilmour, Journ. Chem. Soc. **93**, 1429 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 936.

[4]) Nastjukow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 1109 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 821.

[5]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 673 [1894]; **28**, 1430 [1895]. — Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031 [1894]. — P. Meyer, Festschrift für Salkowski. 1904, S. 255.

[6]) Lawrence, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 548 [1896]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **36**, 15 [1896].

[7]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2585 [1899]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 958 [1899]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 159 [1904].

(500 g), Formaldehyd 40% (500 g), konz. HCl (50 g) und Eisessig (50 g) nach einjähriger Einwirkung. Weiße Krystalle. Schmelzp. 189°. Leicht löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +9,5°$. Reduziert Fehlingsche Lösung, gärt aber nicht. Osazon (Schmelzp. 164 bis 166°).

Glucose-monoformal. Bildet sich aus Glucose und Trioxymethylen durch Zusammenschmelzen. Weiße Krystalle. Schmelzp. 140—150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol; nicht löslich in Chloroform. Die Verbindung gärt nicht. Die Einheitlichkeit der Verbindung ist noch fraglich[1]).

Glucose-formaldehyd. Entsteht aus Glucose und Formaldehyd beim Eindampfen. Zerfällt sehr schnell mit H_2O. Die Verbindung zeigt ein fast doppelt so großes Drehungsvermögen wie Traubenzucker[2]).

Glucose-acetaldehyd $C_6H_{12}O_6 \cdot C_2H_4O$ oder $CH_2OH—(CHOH)_4—CH\langle{}^{O}_{O}\rangle CH \cdot CH_3$

Traubenzucker in Essigsäure (98%) gelöst gibt mit Acetaldehyd[2])[3]) eine allmählich erhärtende Masse, die hygroskopisch ist. Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther. Wasser zersetzt die Verbindung.

Glucose-propionaldehyd $C_6H_{12}O_6 \cdot C_3H_5O$ [2]).

Glucose-butyraldehyd $C_6H_{12}O_6 \cdot C_4H_8O$ [2]).

Glucose-valeraldehyd $C_6H_{12}O_6 \cdot C_5H_{10}O$ [2]).

Glucosido-chloral $C_8H_{11}Cl_3O_6$ (Chloralose). Entsteht aus Glucose (1 T.) und Chloral (1 T.) beim Erwärmen auf 100°[4]). Es existieren 2 isomere Verbindungen, α- und β-Chloralose. Die Konstitutionsformel der α-Verbindung ist:

```
                 CCl3CH           O ———
                        |         |
CH2OH — CH · OH — C · OH — CH · CH — CH · OH
                              \  /
                               O
```

oder

```
               CCl3CH ——— O
                     |
CH2OH — CH · OH · C — CH · OH · CH · OH — CH   bzw. ähnlich.
                          O
```

Diese Verbindungen sind Anhydride. — **α-Chloralose.** Weiße Nadeln (Büschel). Schmelzp. 186°. Geschmack sehr bitter. Löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +19,4°$ (Alkohol), $[\alpha]_D^{20} = +15°$ (4% KOH). Reduziert nicht. Mit Säuren tritt nur langsam Hydrolyse, mit $KMnO_4$ Oxydation zu $C_7H_9Cl_3O_6$ ein. α-Chloralose ist ein ungiftiges Hypnoticum und Analgeticum. — **β-Chloralose.** Glänzende Blättchen[5]). Schmelzp. 230°. Es ist sublimierbar. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. Es zeigt eine geringe Rechtsdrehung. Reduziert nicht. Gegen Säuren ist die β-Verbindung widerstandsfähiger als die α-Verbindung. Mit $KMnO_4$ tritt Bildung von $C_7H_9Cl_3O_6 + 2\,H_2O$ (Schmelzp. 202°) ein. Soll nicht hypnotisch wirken.

Glucamin $C_6H_{15}NO_5$.

```
CH2 · OH
|
(CH · OH)4
|
CH2 · NH2
```

Entsteht aus Glucose-Oxim (in 10 proz. Lösung) durch Reduktion mit 3% Na-Amalgam (60 T.) und nachherigem Neutralisieren mit H_2SO_4, Eindampfen, Auswaschen mit Alkohol, Hinzufügen von Kalkbrei (geringer Überschuß) und Extraktion mit Alkohol. Die Reinigung

---

[1]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 159 [1904].

[2]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Amst. Akad. **1900**, 373. — Pottevin, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 404 [1901].

[3]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 19 [1888]; Chem. Centralbl. **1888**, 96.

[4]) Heffter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1050 [1889]. — Hanriot u. Richet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 63 [1893]; **117**, 734 [1893]. — Petit u. Polonowski, Bull. de la Soc. chim. [3] **11**, 125 [1894]. — Hédon u. Fleig, Biochem. Centralbl. **1**, 243, 283, 564 [1902].

[5]) Combes, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 947 [1893].

geschieht mit Hilfe des Oxalates[1]). Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Reduktion mittels metallischen Calciums[2]). Farblose Krystalle. Schmelzp. 127—128°. Geschmack süß, ätzend. Leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, noch weniger in Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -8°$. Reduziert nicht; die Reaktion ist alkalisch. Mit Schwermetallsalzen entstehen Niederschläge (Cu, Ag). Gibt mit Chloracetyl Penta- und Hexaacetate. Glucamin-pentaacetat-chlorhydrat $C_6H_8 \cdot (C_2H_3O)_5O_5 \cdot NH_2 + HCl$. Nadeln. Schmelzp. 170°. — Glucamin-hexaacetat $C_6H_8(C_2H_3O_5)O_5 \cdot N \langle {H \atop C_2 \cdot H_3O}$ · Blättchen. Schmelzp. 70°. — Glucamin-benzal $C_6H_{13}O_5 \cdot N = CH \cdot C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp. 163°. — Glucamin-kupfer $C_6H_{11}O_5 \cdot N \cdot Cu_2$. Hellblaue Blättchen[2]). — Glucamin-chloroplatinat $(C_6H_{33}O_5 \cdot NH_2)_2 \cdot PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp. 116—118°. — Glucamin-oxalat $(C_6H_{13}O_5 \cdot NH_2)_2H_4O_2$. Hexagonale Blättchen. Schmelzp. 180°. — Glucamin-pikrat $C_6H_{13}O_5 \cdot NH_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$. Chromgelbe Nadeln. Schmelzp. 137°[2]). — Glucamin-ureid $C_6H_{13}O_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp. 169°. — Glucamin-phenylureid (aus Glucamin und Phenylisocyanat). Nadeln. Schmelzp. 174°.

Glucosimin $C_6H_{13}NO_5$.

```
            CH2OH                   CH2OH
            |
            CHOH                    CH · OH
            |
            CHOH                    CH
            |          oder         
            CHOH                    CH · OH
                              NH    |
           /CH                      CH · OH
     NH · <  |
           \CHOH                    CHOH
```

Entsteht aus ammoniakgesättigtem Methylalkohol und wasserfreiem Traubenzucker nach 4—5 Wochen[3]). Weiße Nadeln (kugelförmig). Schmelzp. 128°. Löslich in Methylalkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +19,5°$. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung tritt Zerfallunter NH_3-Abspaltung ein[4]). Glucosimin ist eine schwache Base und zeigt daher keine Salzbildung.

Glucose-ureid $C_6H_{12}O_5 = N \cdot CO—NH_2$. Darstellung: Entsteht beim Zusammenschmelzen von wasserfreier Glucose mit Harnstoff (geringe Ausbeute)[5]). 6 kg Glucose, 2 kg Harnstoff, 550 g konz. H_2SO_4 werden zu 30 l gelöst; man läßt das Gemisch bei 50° stehen (14 Tage), neutralisiert dann mit $BaCO_3$ (2,5 kg). der filtrierte Niederschlag wird mit H_2O gewaschen, zu der Lösung werden 0,5 kg Preßhefe versetzt und man läßt vergären (unter H_2SO_4-Zusatz). Nachherige Neutralisation und Eindampfen des Filtrates im Vakuum (bis auf 5 l). Die Krystalle werden aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, rhombische Tafeln. Schmelzp. 207°. Brechungsindex 1,56. Spez. Gew. 1,480. Leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, Methylalkohol, nicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Ligroin. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{15} = -23,5°$. Die Verbindung ist sehr schwach basisch; es findet daher keine Salzbildung statt. Gärt nicht. Die wässerige Lösung spaltet leicht NH_3 ab (bei 50°). Alkalien, ebenso Säuren verursachen Hydrolyse. Reduktionsvermögen ist vorhanden. Im Tierkörper schwer verbrennlich.

Glucose-nitramin $C_7H_{12}O_8N$, $C_6H_{12}O_5 = N \cdot CO—NO_2$. Bildet sich aus Glucose-ureid und konz. HNO_3. — **Glucose-ureid-tetrabenzoat.** Nadeln. Schmelzp. 118°. — **Glucose-methylureid** $C_8H_{16}O_6N_2$. Nadeln. Schmelzp. 126°. — **Glucose-dimethylureid** $C_9H_{18}O_6N_2$. Mikroskopische Krystalle. Schmelzp. 157°. — **Glucose-phenylureid** $C_{13}H_{18}O_6N_2$. Krystalle. Schmelzp. 223°.

α-Glucose-pentaphenylurethan $C_{41}H_{37}O_{11}N_5 = C_6H_7O_6 \cdot (CONHC_6H_5)_5$. Amorphes Pulver. Schmelzp. 255°. Wenig löslich in Alkohol[6]).

---

1) Maquenne u. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 980 [1900]; **134**, 291 [1901].

2) Neuberg u. Marx, Biochem. Zeitschr. **3**, 539 [1907].

3) Franchimont u. Lobry de Bruyn, Chem. Centralbl. **1894**, I, 374; **1895**, II, 288; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 709 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3084 [1895].

4) Sjollema, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 292 [1899].

5) Lobry de Bruyn u. Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 398 [1900]. — Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 31 [1903]. — P. Mayer, Biochem. Zeitschr. **17**, 145 [1909].

6) Maquenne u. Goodwin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 633 [1904].

Glucose-semicarbazon $C_7H_{15}O_6N_3 + 2 H_2O$. $C_6H_{12}O_6 + CO\langle^{NH \cdot NH_2}_{NH_2} = H_2O + CO\langle^{NH \cdot NH - C_6H_{12}O_5}_{NH_2}$. Entsteht nach vorstehender Gleichung aus den Komponenten. Farblose Nadeln. Schmelzp. 175°[1]), 197—198°[2]). Löslich in Methylalkohol. Mit Benzaldehyd tritt Spaltung ein[2]). Die Drehung ist $[\alpha]_D = -90°$ (nach 3 Tagen, $2^1/_2$ proz. Lösung in Wasser). Die Anfangsdrehung ist $[\alpha]_D = -27°$.

Glucose-thiosemicarbazon $C_7H_{15}O_5SN_3 = CS\langle^{NH - NH - C_6H_{11}O_5}_{NH_2}$. Entsteht, wenn Glucose (1,8 g) und Thiosemicarbazid (0,9 g) in wässerig-alkoholischer Lösung rückfließend gekocht (2 Stunden) werden. Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol (80 proz.)[3]) weiße, rhombische Blättchen. Schmelzp. 204°. Löslich in Wasser.

Glucose-guanidin $3 C_6H_{12}O_6 \cdot 2 CN_3H_5$. Entsteht aus den Komponenten in alkoholischer Lösung. Mikrokrystallinische Nadeln. Die Verbindung dissoziiert sehr leicht. Die Drehung nimmt allmählich ab bis zu einem Minimum[4]).

Glucose-amodiguanidin $C_7H_{16}H_4O_5$. Aus Glucose und Amodiguanidinchlorhydrat entsteht das Glucose-amidoguanidinchlorhydrat. Rhombische Krystalle mit 1 Mol. H_2O. Schmelzp. 165°. Hygroskopisch. Löslich in H_2O und Alkohol, nicht löslich in Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -15,8°$. **Acetat**, weiße Nadeln; **Sulfat, saures**, Sirup. **Sulfat, neutrales**, Tafeln. **Nitrat** Nadeln. Schmelzp. 180°.

Glucose-alloxan $C_4H_2N_2O_4$. Entsteht aus den Komponenten in Eisessig gelöst[5]).

Glucose-anilid $C_{12}H_{17}O_5N = CH_2OH—(CHOH)_4CH = N \cdot C_6H_5$. 10 g Glucose und 26 g Anilin werden in 150 ccm heißem Alkohol gelöst, dann werden 75 ccm Alkohol abdestilliert und darauf mit 2—3 T. Äther versetzt[6]). Mikroskopische Nadeln (Alkohol). Schmelzp. 147°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Methylalkohol, schwerer löslich in H_2O, nicht löslich in Äther. Es reduziert langsam. Mit HCl tritt Rückbildung der Komponenten ein. Mit HCN entsteht das Anilido-Glucosecarbonsäurenitril $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH\left(N\langle^{H}_{C_6H_5}\right)CN$. Neuerdings haben Irvine und Gilman nachgewiesen, daß es in zwei Formen existiert[7]). Es zeigt Multirotation, bei welcher die ursprüngliche Rechtsdrehung (β-Form) allmählich in 24 Stunden in Linksdrehung (α-Form) sich verwandelt. Endwert der Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -52,3°$ (c = 3, Methylalkohol).

Glucose-p-toluid $C_{13}H_{19}O_5N = C_6H_{12}O_5 = N \cdot C_7H_7$. Bildet sich aus Glucose und p-Toluidin[8]). Blättchen ($^1/_2$ Mol. Krystallwasser). Geschmack bitter. Schmelzp. 100° (Bräunung bei 80°). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -38,8°$ (p = 6,6576), $d_4^{20} = 0,8513$ (90 proz. Alkohol). Reduziert. Mit HCN geht es in das Toluidoglucosecarbonsäurenitril über.

Glucose-phenetidid $C_{14}H_{21}O_6N = CH_2OH—(CH \cdot OH)_3—CH—CH—NH—C_6H_4—O \cdot C_2H_5$ (O-Brücke zwischen den beiden CH). Bildet sich aus Glucose und p-Phenetidin in alkoholischer Lösung[9]). Glänzende Nadeln. Schmelzp. 160°. Löslich in Wasser, Alkohol. Reduziert ammoniakalische Ag-Lösung. Es zeigt toxische Eigenschaften.

Diglucosebenzidid $C_{24}H_{34}O_{10}N_2$. Weiße Nadeln. Siedep. 127° (unscharf). Die Lösungen in verdünntem Alkohol oder in Pyridin sind stark linksdrehend[10]).

---

[1]) Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, II, 853 [1895]; Bulletin de l'Assoc. des chimistes **14**, 377 [1895]. — Breuer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2193 [1898].

[2]) Maquenne u. Goodwin, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 1075 [1904].

[3]) Neuberg u. Neimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2049 [1902].

[4]) Morrell u. Bellais, Proc. Chem. Soc. **23**, 87 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 43.

[5]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 19 [1888].

[6]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 908 [1871]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 123 [1867]; **154**, 30 [1870]. — Sorokin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 513 [1886]; **20**, Ref. 783 [1887]; Journ. f. prakt. Chemie [1] **37**, 291 [1888]. — Marchlewski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 95 [1894].

[7]) Irvine u. Gilman, Journ. Chem. Soc. **93**, 1429 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 936.

[8]) Sorokin, Journ. f. prakt. Chemie [1] **37**, 291 [1888]. — Strauß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1284 [1894].

[9]) Claus u. Rée, Chem.-Ztg. **22**, 545 [1898].

[10]) O. Adler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1742 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 29.

Glucose-oxim $C_6H_{12}O_5 = NOH$ [1]. 71 g salzsaures Hydroxylamin werden in 25 ccm heißem Wasser gelöst, dazu fügt man allmählich eine Lösung von 25 g Na in 300 ccm abs. Alkohol; diese Mischung muß heiß bleiben, sie darf aber nicht sieden. Nach dem Erkalten wird vom NaCl abfiltriert, das Filtrat wird erhitzt und darin 180 g Glucose eingetragen. Diese Lösung wird bei 35—40° stehen gelassen. Krystallisation nach einigen Tagen[2]. Man kann das Oxim auch direkt aus dem Hydroxylamin erhalten (aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit PbO), wenn man es im Überschuß auf Glucose einwirken läßt[3]. Es existiert in zwei stereoisomeren Formen, Synaldoxim und Antialdoxim.

Glucose-synaldoxim.[4] Feine Nadeln. Schmelzp. 137,5°. Leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Geschmack etwas süß. Reduziert. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -2,2°$ (c = 9,37) nach 18 Stunden. Mit Na-Amalgam wird das Oxim zu Glucamin reduziert (s. oben). Mit KOH eingedampft geht das Oxim über in $CH_2OH-(CHOH)_4-CN$ (Nitril der d-Gluconsäure), woraus weiter unter HCN-Apsaltung d-Arabinose gebildet wird. — Das Antialdoxim ist noch nicht rein erhalten worden.

Hexaacetylglucoseoxim. Entsteht durch Einwirkung von 16 g Essigsäureanhydrid + 24 g Pyridin auf 3,9 g gepulvertes Glucoseoxim unter Eiskühlung. Nach mehreren Tagen (bei vollständiger Lösung) muß man dieselbe in ein Gemisch aus Wasser und Eis eingießen. Das ausfallende Harz krystallisiert durch Behandlung mit HCl und H_2O[5]. Schmelzp. 110—111°.

Glucose-aldazin $C_{12}H_{24}O_{10}N_2 = \begin{matrix} N=CH(CH\cdot OH)_4-CH_2OH \\ | \\ N=CH(CH\cdot OH)_4-CH_2OH \end{matrix}$. Entsteht beim Erwärmen von Glucose (1 T.) und Hydrazinhydrat (2 T.) in Methylalkohol[6]. Schmelzp. 100°. Weißes Pulver. Sehr hygroskopisch. Löslich in Wasser und Methylalkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzin.

Glucose-phenylhydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5$, $CH_2OH-(CHOH)_4CH = N-NHC_6H_5$, $C_6H_{12}O_6 + C_6H_5N_2H_3 = H_2O + C_{12}H_{18}N_2O_5$. Entsteht aus 1 T. Phenylhydrazin, 1 T. Traubenzucker unter Zusatz von Essigsäure (1 Vol. Phenylhydrazin, 1 Vol. Essigsäure (50 proz.), 3 Vol. H_2O) oder auch durch Einwirkung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Na-Acetat auf Glucose. Man erhält es in reinem Zustande durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Waschen mit Äther[7]. Farblose Nadeln oder Tafeln. Schmelzp. 144—146°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -66,57°$ (nach 25 Minuten); $[\alpha_D] = -52°$ (nach 36 Stunden). Geschmack bitter. Leicht löslich in H_2O und Alkohol, ebenso auch in konz. HCl, nicht löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$. Mit Zn und Essigsäure wird das Hydrazon zu Anilin und Isoglucosamin reduziert, mit mehr Phenylhydrazin tritt Bildung von Osazon ein. Nach den neueren Untersuchungen existiert das Glucose-phenylhydrazon in 2 stereoisomeren Formen, einer α- und einer β-Form. Vielleicht ist die Konstitution der anderen Form:

$$CH_2OH-(CHOH)_3-CH-CHOH \quad \text{(CH und CHOH verbunden über)} \quad N-NH\cdot C_6H_5.$$

Glucose-α-phenylhydrazon.[8] 3 g Glucose werden mit einem Gemisch von 3 g Phenylhydrazin + 25 ccm Alkohol + 3 g Essigsäure übergossen; darauf wird geschüttelt. Nach

[1] V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1554 [1884]. — Rischbieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2673 [1887]. — Jacobi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 697 [1891].

[2] Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 993 [1891]; **26**, 730 [1893].

[3] Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 33 [1902].

[4] Maquenne u. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 980 [1900]. — Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 730 [1893].

[5] Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 730 [1893]. — Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **353**, 106 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1536.

[6] Davidis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2308 [1896].

[7] Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 821 [1887]; **37**, 408 [1904]. — Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566 [1887]. — Simon u. Bénard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 564 [1900]. — Strauß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1284 [1894]. — Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 406 [1889]. — Hantzsch u. Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3511 [1891]; **26**, 9 [1893]. — Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 392 [1902]. — Jacobi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 170 [1898]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 274 [1898].

[8] Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **353**, 106 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1536. — Behrend u. Lohr, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **362**, 78 [1908].

24 Stunden wird abfiltriert. Blättchen. Schmelzp. 159—160°. Drehung (nach 15 Minuten) $[\alpha]_D = -7,16°$. Die Drehung ist konstant $[\alpha]_D$ = ca. $-49,40°$. Ist Pyridin zugegen, so ist die Anfangsdrehung $[\alpha]_D = -85,40°$. — α-Glucose-Phenylhydrazonacetat $C_{22}H_{28}O_{10}N_2$. Schmelzp. 152—153°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +11,85°$ [1]).

Glucose-β-phenylhydrazon $C_6H_{12}O_5N \cdot NHC_6H_5$. Das β-Hydrazon entsteht aus der Pyridinverbindung (s. diese) beim Stehen mit Alkohol [2]). Farblose Nädelchen. Schmelzp. 140—141°. Löslich in Alkohol, Wasser, wenig löslich in Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -4,52°$ (anfangs; 0,8015 g in 25 ccm H_2O + Spur Pyridin); $[\alpha]_D^{20} = -53,74°$ (endlich; 1,1073 g in 25 ccm H_2O + Spur Pyridin). — β-Glucose-phenylhydrazinpentaacetat $C_{29}H_{34}O_{10}N_2$. Sintert bei 40°, Schmelzp. 60—80°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +12,60°$ [1]).

Doppelverbindung aus 1 Mol. Glucose-β-phenylhydrazon + 1 Mol. Phenylhydrazin $C_{12}H_{18}N_2O_5 \cdot C_6H_8N_2$. Bildet sich aus 3 g Glucose + 9 g Phenylhydrazin [2]). Farblose Prismen (Alkohol). Schmelzp. 86—87°. Löslich in Wasser (Abspaltung von Phenylhydrazin). Mit Alkohol erhält man $(C_{12}H_{18}N_2O_5)_2C_6H_8N_2$ (s. diese).

Doppelverbindung aus 2 Mol. Glucose-phenylhydrazon und Phenylhydrazin. 3 g Glucose + 6 g Phenylhydrazin werden angerührt, nach ½ Stunde wird 20 ccm abs. Alkohol und dann bis zur Krystallisation geschüttelt, die überschüssige Glucose wird abfiltriert. Die so entstehende Verbindung ist ein Gemenge aus 2 T. Phenylhydrazon + 1 T. Phenylhydrazin $(C_{12}H_{18}N_2O_5)_2 \cdot C_6H_8N_2$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 106—107°. Drehung (nach 20 Minuten) $[\alpha]_D = -5°$ (5 proz. Lösung); (endlich) $[\alpha]_D$ = ca. $-50°$. Beim Umkrystallisieren bei 0° erhält man (aus Alkohol + Essigsäure) Nadeln, bei 17° Blättchen [2]).

Glucose-β-phenylhydrazon-Pyridin $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2HC_6N_5 \cdot C_5H_5N$. Bildet sich aus α- oder β-Hydrazon durch Erwärmen mit Pyridin [2]). Täfelchen (aus Pyridin). Schmelzp. 100—101°. Löslich in Wasser, Alkohol, nicht löslich in Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -3,38°$ (anfangs, 0,8150 g in 25 ccm H_2O); $[\alpha]_D = -32,21°$ (endlich, 0,8150 g in 25 ccm H_2O).

Glucose-bromphenylhydrazon $C_{12}H_{15}O_5N_2Br = C_6H_{10}O_5 = N-NHC_6H_4Br$. Schmelzp. 164—166° [1]). Die Drehung beträgt im Anfang $[\alpha]_D = -43,67°$, endlich $[\alpha]_D = +18,94°$. Wenig löslich in Wasser, leicht in Pyridin [1]).

Glucose-p-nitrophenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_7N_3$. α-Form, bildet sich aus den Komponenten in Alkohol (96 proz.), wenn sie 10 Minuten erwärmt werden [3]). Gelbe Nadeln. Schmelzp. 185°, 187—188° [4]). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +21,5°$ (Pyridin + Methylalkohol). — β-Form (bildet sich aus den Komponenten in Eisessig). Gelbe Nadeln. Schmelzp. 195°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -128,7°$.

Glucose-m-nitrophenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_7N_3$. Gelbe krystallinische Masse. Schmelzp. 115—116°. Löslich in Alkohol [4]).

Glucose-o-nitrophenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_7N_3$. Gelb, krystallinisch. Schmelzp. 148°. Löslich in Alkohol [4]).

Glucose-methylphenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_5N_2$. Bildet sich beim Erwärmen aus den Komponenten. Der eingedickte Sirup wird mit Alkohol angerührt und der Rückstand aus 98 proz. Alkohol umkrystallisiert [5]). Lange weiße Tafeln. Schmelzp. 130°.

Glucose-α-amylphenylhydrazon $C_{17}H_{28}O_7N_3$. Hellbraune Nadeln. Schmelzp. 128°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol, leichter löslich in Methylalkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -6,4°$ (Methylalkohol) [6]).

Glucose-α-allylphenylhydrazon. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 155°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -5,3°$ (Methylalkohol) [6]).

Glucose-α-benzylphenylhydrazon $C_{19}H_{24}O_7N_3$ [6]). Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 165°, 163—164° [1]). Nicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Methylalkohol, löslich in Pyridin. Die Drehung beträgt im Anfang $[\alpha]_D = -46,33°$, endlich $[\alpha]_D = -48,16°$ [1]).

---

[1]) Hofmann u. Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 277 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 185.

[2]) Behrend u. Lohr, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **362**, 78 [1908].

[3]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 434 [1903].

[4]) Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3665 [1908].

[5]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 965 [1902].

[6]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 226 [1896]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 672, 873 [1896]. — Ruff u. Ollendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3234 [1899].

Glucose-diphenylhydrazon $C_{18}H_{22}O_5N_2 = C_6H_{12}O_5 = N-N(C_6H_5)_2$. Bildet sich aus den Komponenten (Traubenzucker 1 T. in wenig Wasser gelöst. Diphenylhydrazin 15 T. in Alkohol und Versetzen des Gemisches mit Alkohol bis zur vollen Lösung). Umkrystallisieren aus heißem Wasser[1]). Farblose, schiefe Prismen oder seidenglänzende Krystalle. Schmelzp. 161°. Leicht löslich in H_2O, Alkohol, nicht löslich in Äther, $CHCl_3$. C_6H_6. Es reduziert Fehlingsche Lösung. Es fällt aus der alkoholischen Lösung durch Äther aus.

Glucose-β-naphthylhydrazon. 1 g wasserfreie Glucose gelöst in 1 ccm H_2O wird zusammengegossen mit 1 g β-Naphthylhydrazin in 20 ccm Alkohol (96 proz.). Gelbe Krystalle. Schmelzp. 178—179°. Löslich in heißem Alkohol, nicht löslich in Äther[1])[2]). Lobry de Bruyn und van Ekenstein geben ein anderes Reaktionsprodukt von wechselndem Schmelzpunkt an[3]).

Glucose-nitrobenzylhydrazon $C_{13}H_{17}N_3O_8$. Bildet sich aus den Komponenten. Weiße Nadeln. Löslich in Wasser, Methylalkohol, wenig löslich in Alkohol. Mit heißem Wasser tritt Zersetzung ein.

Glucose-p-dinitrodibenzylhydrazon. Krystalle. Schmelzp. 142° [4]).

Glucose-p-hydrazonobiphenyl $C_{18}H_{22}O_5N_2 = C_6H_{12}O_5 = N-NHC_6H_4C_6H_5$. Entsteht aus Glucose und essigsaurem Hydrazodiphenyl[5]). Gelbliche Krystalle. Schmelzp. 143—144°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, schwer löslich in Äther, Ligroin. Bei einem Überschuß an Hydrazodiphenyl verwandelt sich der Körper in das Osazon.

Glucose-benzolsulfonhydrazon $C_{12}H_{18}O_7N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH-N = C_6H_{12}O_5$. Bildet sich aus den Komponenten in Alkohol nach 5—6 stündigem Erhitzen, dann muß man den Alkohol verjagen und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisieren[6]). Weiße, rhombische Nadeln. Schmelzp. 154—155°. Löslich in Alkohol, Wasser, unlöslich in Äther. Bei 70° in wässeriger Lösung tritt Zerlegung ein. Zersetzungsp. 180° [7]).

Glucose-benzhydrazon $C_{13}H_{18}N_2O_6$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 171—172° [6]), 186 bis 187° [8]), 195—196° [9]). Es ist linksdrehend. Wird es mit H_2O gekocht, so tritt Zerlegung in die Komponenten ein.

Glucose-p-brombenzhydrazon. Bildet sich aus den Komponenten. Feste Krusten. Schmelzp. 206—207° (schnell erhitzt). Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Pyridin[7]).

Glucose-p-chlorbenzhydrazon.[7]) Schmelzp. 211°. Leicht zersetzlich.

Glucose-salicylsäurehydrazon. Bildet sich aus den Komponenten[7]). Sandiges Pulver. Zersetzungsp. 198°. Unlöslich in Äther, Benzol, kaltem Wasser; warmes Wasser und Alkohol spalten die Verbindung.

Glucose-β-naphthylsulfohydrazon. Prismen. Unlöslich in Äther, Benzol, Alkohol, kaltem Wasser. Durch Benzaldehyd tritt Spaltung in die Komponenten[7]) ein.

Glucose-phenylosazon[10]) $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Es bildet sich gemäß der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + 2\,C_6H_5N_2H_3 = CH_2OH \cdot (CH \cdot OH)_3 \cdot C = (N_2HC_6H_5) \cdot CH(N_2HC_6H_5) + 2\,H_2O + H_2$. Es wird dargestellt durch Einwirkung von Phenylhydrazin im Überschuß auf Glucose oder aus Na-Acetat (3 T.), salzsaurem Phenylhydrazin (2 T.), Glucose (1 T.) und Wasser (20 T.). Diese Verbindung entsteht auch aus Mannose und Fructose. Büschel feiner, gelber Nadeln[10]).

[1]) Stahel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 242 [1890]. — Hilger u. Rothenfusser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1844 [1902].

[2]) Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3198 [1903].

[3]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3084 [1902].

[4]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 434 [1903].

[5]) Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3105 [1894].

[6]) Wolff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 160 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 116 [1895].

[7]) Kahl, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **54**, 1091 [1904].

[8]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 209 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3079 [1895].

[9]) Davidis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2310 [1896].

[10]) Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 3031 [1884]. — Strache, Monatshefte f. Chemie **12**, 524 [1891]. — Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 402 [1891]. — Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2753 [1888]. — Lintner, Chem.-Ztg. **20**, 763 [1896]. — Sherman u. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 629 [1904] (Einfluß anderer Zucker auf die Osazonbildung).

Schmelzp. beim schnellen Erhitzen 205°[1], 206°[2], 208°[3], 210°[4], 213°[5], 217° (aus Pyridin, gefällt durch Alkohol und Wasser)[6]. Löslich in heißem Anisöl[7], Alkohol (60 proz.)[8], Aceton, sowie in Pyridin und zyklischen Aminen[9], Harnstoff, Nitrilen, Amidosäuren usw., wenig löslich in abs. Alkohol, Wasser, kaltem Aceton, Alkali. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -0,50°$ (abs. Alkohol, c = 0,2)[10] (Auerlicht); $[\alpha]_D = -0,85°$ (0,1 g in 12 ccm Eisessig)[11]. Die Drehung in Pyridin-Alkohol ist $[\alpha]_D = -1° 30'$[12]. (Auerlicht). Das Osazon reduziert stark. Mit Zn- und Essigsäure reduziert entsteht Isoglucosamin. Im Organismus ist Phenylglucosazon indifferent und spaltet kein Hydrazin ab[13].

Glucoson. Mit starker HCl bildet sich aus dem Glucosazon das Glucoson $C_6H_{10}O_6$[14]. $C_{18}H_{22}N_4O_4 + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5N_2H_3 + C_6H_{10}O_6$.

Die Konstitution dieser Verbindung ist entweder $CH_2OH \cdot (CHOH)_3CO - COH$[15] oder

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_3 - \overset{\diagup O}{\underset{O}{C}} - CH$$ [16])

Sirup in der Kälte erstarrend[14]. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Die Drehung ist schwach links. Das Oson reduziert, aber es gärt nicht. Mit Alkali tritt Braunfärbung ein. Mit HCN entsteht ein Additionsprodukt, das krystallisiert. Beim Erhitzen beobachtet man Furolentwicklung, mit Zn und Essigsäure wird es zu d-Fructose reduziert, mit Phenylhydrazin bildet sich sofort wieder Glucosazon. Mit Diaminen erhält man Glucosederivate. Glucoson entsteht reiner aus Glucosazon durch Spaltung mit Benzaldehyd[14].

d-Glucose-p-bromphenylosazon $C_{18}H_{20}Br_2O_4N_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 222°. Die Drehung in Pyridin-Alkohol ist $= -0,31°$[12].

d-Glucose-p-nitrophenylosazon $C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. Entsteht aus den Komponenten[17]. Rote Nadeln. Schmelzp. 257°. Löslich in NaOH (indigoblaue Farbe), sonst ziemlich unlöslich. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -21,4°$ (Pyridin + Methylalkohol).

Glucose-m-nitrophenylosazon $C_{18}H_{22}O_8N_6$. Entsteht aus den Komponenten in essigsaurer Lösung[18]. Rotbraunes Pulver. Schmelzp. ca. 228°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

d-Glucose-o-nitrophenylosazon $C_{18}H_{22}O_8N_6$. Darstellung wie das m-Osazon[18]. Ziegelrotes Pulver. Schmelzp. 215—217°. Kaum löslich in Alkohol.

---

1) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 579 [1884]; **19**, 1920 [1886]; **20**, 821 [1887]; **21**, 987 [1888]; **27**, 2478 [1894]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **239**, 248 [1887]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 408 [1887]. — Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 365 [1889].

2) Tiemann u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1660 [1885]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 50 [1886].

3) Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 917 [1889].

4) Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1805 [1888].

5) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 73 [1908].

6) Tutin, Proc. Chem. Soc. **23**, 250 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 1166.

7) Hugounenq, Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **4**, 417.

8) Skraup u. Königs, Monatshefte f. Chemie **22**, 1011 [1901].

9) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 274 [1900].

10) Ost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1503 [1895].

11) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2478 [1894].

12) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3384 [1899].

13) Pigorini, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma **17**, II, 132 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1052.

14) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2631 [1888]; **22**, 87 [1889]; **23**, 2121 [1890]. — Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3141 [1902].

15) Morrell u. Crofts, Chem.-Ztg. **23**, 392 [1899]. — Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1534 [1901].

16) Tollens u. Krüger, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 45.

17) Hyde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1815 [1899].

18) Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3665 [1908].

d-Glucose-phenylosazoncarbonsäure $C_{20}H_{22}N_4O_8$. Entsteht aus Glucose (2 T.), Wasser (20 T.), Na-Acetat (3 T.) und salpetersaurer m-Hydrazinobenzoesäure (2 T.), wenn das Gemisch 2 Stunden auf dem Wasserbade[1]) erhitzt wird. Farblose Krystalle. Schmelzp. 206°. Löslich in Alkalien, Eisessig, Ammoniumacetatlösung, wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

d-Glucose-methylphenylosazon.[2]) 1,8 g Glucose + 10 ccm H_2O + 4 g Hydrazin + Alkohol bis zur klaren Lösung + 4 ccm Essigsäure (50 proz.) werden 5 Stunden (Wasserbad) erwärmt, dann läßt man 48 Stunden stehen und fügt jetzt 2 Vol. Äther + 5 Vol. Alkohol hinzu und erwärmt 3 Minuten. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol, 40 proz.). Schmelzp. 142—153°. Entsteht bei kürzerem Erwärmen der Komponenten nicht; wohl aber in wenigen Minuten aus d-Fructose (Neuberg).

d-Glucose-o-tolylosazon $C_{20}H_{24}N_4O_4$. Krystallinisch. Schmelzp. 201°[3]).

d-Glucose-p-tolylosazon $C_{20}H_{24}N_4O_4$. Krystallinisch. Schmelzp. 193°[3]).

d-Glucose-o-diamidobenzol $C_{12}H_{16}N_2O_5$.

$$C_6H_4\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}C_6H_{10}O_5 \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}C\cdot CH\cdot OH\cdot(CHOH)_3CH_2OH .$$

Bildet sich aus Traubenzucker (2 T.) und essigsaurem o-Diamidobenzol (1 T.) nach mehreren Wochen und findet sich in der Mutterlauge des Anhydrids (s. unten). Weiße Nadeln[4]) oder Blättchen. Geschmack schwach bitter. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. Reduziert nicht. Gegen Alkalien und Säuren ist es sehr beständig.

d-Glucose-o-diamidobenzol-anhydrid ($C_{12}H_{14}N_2O_4 + 2\,H_2O$[4])[5]).

$$C_6H_4\begin{matrix}N=CH\\N=C\cdot(CHOH)_3\cdot CH_2OH + 2\,H_2O\end{matrix}$$

Darstellung s. oben. Weiße Nadeln. Geschmack bitter. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Reduziert nicht. Es ist eine schwache Base.

d-Glucose-o-diamidotoluol-anhydrid $C_{13}H_{16}N_2O_4$. Bildet sich aus Glucoson mit o-Diamidotoluol beim Erwärmen[6]). Nadeln. Schmelzp. 180°. Löslich in heißem Wasser und Salzsäure; aus letzterer ist es durch Ammoniak fällbar.

Biglucoso-o-diamidobenzol $C_{18}H_{28}O_{10}N_2 = C_6H_4\begin{matrix}N=C_6H_{12}O_5\\N=C_6H_{12}O_5\end{matrix} + 2\,H_2O$. Bildet sich aus den Komponenten (bei Abwesenheit freier Säure)[4]). Weiße Nadeln. Geschmack bitter. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther. Drehung links. Es reduziert stark. Mit $FeCl_3$ gibt es eine Rotfärbung. Mit Säuren erhält man komplizierte Zersetzungsprodukte.

Biglucoso-m-diamidotoluol $C_{19}H_{30}O_{10}N_2 = C_7H_6\begin{matrix}N=C_6H_{12}O_5\\N=C_6H_{12}O_5\end{matrix}$. Bildet sich aus den Komponenten (in Alkohol)[4]). Seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 160° (Braunfärbung bei 100°). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther. Mit Eisenchlorid tritt Rotfärbung ein. Mit Säuren behandelt erhält man Rückbildung der Komponenten.

Biglucoso-p-diamidotoluol. Darstellung wie die m-Verbindung. Auch die Eigenschaften sind die gleichen.

Glucoso-γ-diamidobenzoesäure $C_{12}H_{18}O_7N_2$.

$$C_6H_3(COOH)\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}C_6H_{12}O_5 \quad \text{oder} \quad C_6H_3(COOH)\begin{matrix}N=C_6H_{12}O_5\\NH_2\end{matrix}\text{[4])}$$

$$C_6H_3(COOH)\begin{matrix}N\cdot H\\N\end{matrix}C(CHOH)_4\cdot CH_2OH\text{[7]).}$$

Bildet sich aus den konz. Lösungen der Komponenten. Silberglänzende Blättchen. Schmelzp. 243°. Löslich in Wasser (teilweise Zersetzung), unlöslich in Alkohol, Äther. Drehung

---

[1]) Roder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **236**, 164 [1886].

[2]) Ofner, Monatshefte f. Chemie **25**, 1153 [1904]; **26**, 1165 [1905]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3362 [1904]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4616 [1904].

[3]) Raschen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **239**, 223 [1887].

[4]) Grieß u. Harrow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2205 [1887]. — Hinsberg u. Funcke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3093 [1893].

[5]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2121 [1890]; **24**, 1077 [1891].

[6]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 87 [1889].

[7]) Schilling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 905 [1901].

rechts in alkalischer oder saurer Lösung), reduziert nicht. Gibt Verbindungen mit Basen und Säuren.

d-Glucose-cyanhydrin $C_6H_{12}O_6 \cdot HCN$. Entsteht schon in der Kälte aus den Komponenten. Darstellung s. bei Glucoheptonsäure.

Kalium-glucosat $C_6H_{11}KO_6$. Entsteht durch Fällen einer alkoholischen Traubenzuckerlösung mit alkoholischem Kali[1]). Geschmack nicht süß. Amorphe, oft gelatinöse Masse. Durch Säure wird sie zersetzt.

Natrium-glucosat $C_6H_{11}NaO_6$. Bildet sich aus den abs. alkoholischen Lösungen der Komponenten[2]). Hygroskopisch. Es reduziert; beim Erwärmen tritt Braunfärbung ein. Es gibt keine Verbindung mit Phenylhydrazin.

Verbindungen mit Alkalihalogeniden[3]) $C_6H_{12}O_6 \cdot KCl$. Krystalle (Dubrunfaut). — $C_6H_{12}O_6 \cdot NaCl$. Doppelbrechende Krystalle. — $C_6H_{12}O_6 \cdot 2\,NaCl$ oder $C_6H_{12}O_6$, $2\,NaCl + \frac{1}{2}\,H_2O$. Krystalle[4]). — $2\,(C_6H_{12}O_6)NaCl + H_2O$[5]). — $2\,(C_6H_{12}O_6)NaBr$. Rhomboedrische Krystalle[6]). — $C_6H_{12}O_6 \cdot NaBr$. Blätterige Krystalle[2]). — $2\,C_6H_{12}O_6$, $NaJ + H_2O$[7]). — $2\,C_6H_{12}O_6 \cdot NaJ$[8]).

Barium-Verbindungen $C_6H_{12}O_6 + BaO$. Entsteht aus den Komponenten bei 81—86 Volumproz. Alkohol[9]). — $C_6H_{12}O_6 \cdot 2\,BaO$. Aus den Komponenten bei 70 Volumproz. Alkohol[9]). — $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot BaO$. Weiße Flocken[10]). — $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot 3\,BaO + H_2O$ resp. $(C_6H_{12}O_6)_4 \cdot 3\,BaO$. Weißes Pulver[11]).

Calcium-Verbindungen. Es sollen existieren: $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$.[11]) — $C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2 + H_2O$. — $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot 3\,CaO + H_2O$. — $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot Ca(OH)_2$. — $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot 3\,CaO + 2\,H_2O$.[12]). — $(C_6H_{12}O_6)_4 \cdot 3\,CaO$.[13]). — Sie entstehen durch Ausfällen von Lösungen aus Traubenzucker mit Kalk und Alkohol.

Blei-Verbindungen. Bleiessig fällt reine Traubenzuckerlösungen nicht, wohl aber salzhaltige, unter anderem auch traubenzuckerhaltigen Harn[14]). Abnahme des Drehungsvermögens findet durch einen größeren Überschuß von Bleiessig nach längerer Zeit statt unter Umlagerungen und Zersetzungen[15]). Mit ammoniakalischem Bleiessig entstehen Niederschläge verschiedener Verbindungen: $C_6H_8Pb_2O_6$.[11]) — $(C_6H_{11}O_6)_2Pb + 2\,PbO$.[16]) — $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot 3\,PbO + H_2O$. — $(C_6H_{12}O_6)PbO + 5\,(C_6H_{12}O_6 \cdot 2\,PbO)$.[17]) Ferner existieren noch verschiedene nicht näher bekannte Blei-Glucoseverbindungen, die man aus Glucose (1 T.), Bleioxyd ($1^1/_2$ T.)

---

[1]) Winkler, Jahrb. f. Pharmazie **18**.

[2]) Hönig u. Rosenfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 871 [1877]. — Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2928 [1893]. — Skraup u. Kremann, Monatshefte f. Chemie **22**, 1040 [1901]. — Madsen, Chem.-Ztg. **24**, 345 [1899]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **36**, 290 [1903].

[3]) Calloud, Journ. d. Pharmazie [2] **11**, 564.

[4]) Röhmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3655 [1892]. — Anthon, Dinglers polytechn. Journ. **166**, 69.

[5]) Brunner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 316. — Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 72.

[6]) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **129**, 286.

[7]) Traube, Zeitschr. f. Kryst. **23**, 47 [1863].

[8]) Wulfing, Chem. Centralbl. **1908**, 1588.

[9]) Will, Annales de Chim. et de Phys. [3] **25**, 812 [1848].

[10]) Mayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **83**, 138 [1852]. — Carpené, Chem. Centralbl. **1897**, II, 645.

[11]) Soubeyran, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **1**, 469. — Leo, Chem. Centralbl. **1887**, 193.

[12]) Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 73 [1838], Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **7**, 106 [1838]. — Dubrunfaut, Annales de Chim. et de Phys. [3] **21**, 169 [1846].

[13]) Brendecke, Archiv d. Pharmazie [2] **29**, 84.

[14]) Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **14**, 28 [1897]. — Brücke, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **39**, 10. — Borntraeger, Zeitschr. f. Chemie **20**, 314.

[15]) Macquaire, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **18**, 197. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 92 [1894]; **16**, 262 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 669 [1896]; **47**, 1026 [1897]. — Rubner, Chem. Centralbl. **1885**, 121; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 480 [1885].(1885)

[16]) Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 73 [1838]. — Stein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 84 [1838]. — Skraup u. Kremann, Monatshefte f. Chemie **22**, 1041 [1902].

[17]) Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 796 [1887].

und Wasser (2 T.) erhält[1]). Auch Verbindungen, die noch in ihrem Molekül Essigsäure enthalten, sind bekannt[2]).

Cu-Verbindungen $C_6H_{12}O_6 \cdot 5\,CuO$. Diese Verbindung entsteht, wenn Glucoselösung mit $CuSO_4$ und KOH im Überschuß versetzt wird, sie ist löslich in kalter KOH, beim Erwärmen tritt totale Reduktion ein[3]). Die Anwesenheit von Lävulose verhindert die Abscheidung. — $C_6H_{12}O_6 \cdot 4\,CuO$.[3]) — $C_6H_6Cu_3O_6 + 2\,H_2O$[4]).

Zink-glucosat $C_6H_{12}O_6 \cdot 2\,ZnO + 3\,H_2O$. Bildet sich aus Glucose in Alkohol (90 proz.) und Zinkoxydhydrat in konz. wässerigem NH_3. Hygroskopischer Niederschlag, durch H_2O tritt Zersetzung ein[5]); ebenso bei 65—70°.

Eisen-glucosat[6]) $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot 3\,Fe_2O_3 + 3\,H_2O$. Amorpher, orangeroter Niederschlag.

Chrom-glucosat $C_6H_{12}O_6 \cdot Cr_2O_3 + 4\,H_2O$. Amorpher, lilafarbener Niederschlag[6]).

Aluminium-glucosat $3\,C_6H_{12}O_6 \cdot 5\,Al_2O_3 \cdot 11\,H_2O$ resp. $3\,C_6H_{12}O_6 \cdot 5\,Al_2(OH)_6$. Weiße, amorphe Masse[7]). Mit heißem Wasser und in der Wärme tritt Zersetzung ein. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Nickel-glucosat $C_6H_{12}O_6$, $2\,NiO + 3\,H_2O$. Grüne, amorphe Masse[6])[7]).

l-Glucose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

```
        COH
         |
  OH — C — H
         |
   H — C — OH
         |
  OH — C — H
         |
  OH — C — H

       CH2OH
```

Vorkommen: l-Mannose wird im Tierkörper teilweise in l-Glucose umgewandelt[8]).

Darstellung: Man erhält l-Glucose durch Reduktion der l-Gluconsäure (s. diese) mittels Na-Amalgam[9]). Theoretisch von Interesse ist ferner die Umwandlung der d-Glucose über d-Glucuronsäure, l-Xylose, l-Gulose, l-Zuckersäure zur l-Glucose[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine wasserfreie Prismen[11]). Schmelzp. 141—143°. Geschmack süß. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in abs. Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -51{,}4°$ (p = 4), zuerst tritt Multirotation auf: $[\alpha]_D = -95{,}5°$. l-Glucose gärt nicht[12]).

Derivate: l-Glucose-diphenylhydrazon $C_{18}H_{22}O_5N_2 = C_6H_{12}O_5 \cdot N_2 \cdot (C_6H_5)_2$. Bildet sich aus den Komponenten beim Erwärmen auf 100° (im Bombenrohr), farblose Nadeln. Schmelzp. 162°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem.

l-Glucosazon $C_{18}H_{22}N_2O_4$. Darstellung wie bei d-Glucose[9]). Gelbe Nadeln Schmelzp. 208° (rasch erhitzt). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther. Die Drehung ist stark nach rechts (in Eisessig). Mit konz. HCl erhält man das l-Glucoson, das weiter durch Reduktion in Fructose übergeht.

---

[1]) Kaßner, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **35**, 855 [1895]; **39**, 943 [1897]; **40**, 181, 182 [1898].

[2]) Svoboda, Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **46**, 107 [1896].

[3]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 79 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 704 [1879]. — Müller u. Hagen, Archiv f. d. ges. Physiol. **22**, 325 [1880]; **23**, 221 [1880].

[4]) Fileti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 441 [1875].

[5]) Chapman, Journ. Chem. Soc. **55**, 576 [1889].

[6]) Chapman, Chem. News **63**, 222 [1892].

[7]) Chapman, Proc. Chem. Soc. **19**, 74.

[8]) Neuberg u. Mayer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 530 [1903].

[9]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2618 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 994 [1890].

[10]) Salkowski u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 261 [1903]; **37**, 464 [1903].

[11]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2620 [1890]; **24**, 2683 [1891]. —

[12]) Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031 [1894].

d, l-Glucose.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

Vorkommen: Entsteht partiell aus d, l-Mannose im Tierkörper[1]).

Darstellung: Entsteht durch Vermengen gleicher Teile von d- und l-Glucose[2]) oder durch Reduktion gleicher Teile d- und l-Gluconsäurelacton in saurer Lösung durch Na-Amalgam.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup[2]). Geschmack süß. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Dreht nicht. Wird nur zur Hälfte (nur der Anteil der d-Glucose) vergoren.

Derivate: **d, l-Glucose-diphenylhydrazon** $C_{18}H_{22}O_5N_2 = C_6H_{12}O_5 \cdot N_2(C_6H_5)_2$. Farblose Krystalle. Schmelzp. 132—133°.

d, l-Glucose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Das Osazon ist identisch mit d, l-Mannosephenylosazon und d, l-Fructosephenylosazon[3]). Lange gelbliche Nadeln oder kleine Prismen. Schmelzp. 217°. Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Essigester, heißem Alkohol, besser löslich in Eisessig. Mit konz. HCl tritt Bildung von d, l-Glucoson $C_6H_{10}O_6$ (Sirup) ein, dieses liefert mit Zn und Essigsäure d, l-Fructose, mit Na-Amalgam d, l-Mannit. — Das d, l-Glucosazon ist identisch mit dem **Acrosazon,** das aus der synthetisch dargestellten Acrose erhalten wurde[3]).

d-Mannose.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

```
        COH
         |
  OH—C—H
         |
  OH—C—H
         |
    H—C—OH
         |
    H—C—OH
         |
       CH2OH
```

Vorkommen: Kommt vor im Safte einer japanischen Pflanze Amorphophallus Konjaku[4]), in Orangeschalen[5]) und anderen pflanzlichen Produkten. Auch in den Melassen von Rohrzucker wurde d-Mannose gefunden[6]). Weiter verbreitet ist die d-Mannose in Form der Mannane, die als Anhydride oder anhydridartige Kondensationsprodukte der d-Mannose aufgefaßt werden müssen[7]). d-Glucose wird im Tierkörper teilweise in d-Mannose verwandelt[1]).

---

[1]) **Neuberg** u. **Mayer**, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 530 [1903].

[2]) **Fischer**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566 [1887].

[3]) **Fischer** u. **Tafel**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566, 3384 [1887]; **22**, 97 [1889]. — **Fischer**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 381, 2617 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 707, 994 [1890].

[4]) **Tsukamato**, Bulletin of the College of Agriculture of Japan **2**, Nr. 7 [1895]; Malys Jahresbericht d. Tierchemie **1896**, 63; Chem. Centralbl. **1897**, 933.

[5]) **Flatau** u. **Labbé**, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 408 [1898]; Zeitschr. f. Zuckerind. **48**, 575 [1898].

[6]) **Prinsen-Geerlings**, Chem.-Ztg. **21**, 150 [1897]. — **Pellet**, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **18**, 758 [1901]; **19**, 834 [1902].

[7]) **Gans** u. **Tollens**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2150 [1887]. — **Hessenland**, Zeitschr. f. Zuckerind. **42**, 671 [1892]. — **Salkowski**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 497, 925, 3325 [1894]. — **Wroblewski**, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 1 [1902]. — **Van Ekenstein**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 719 [1897]. — **Hilger**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3198 [1903] usw.

Darstellung: Man stellt d-Mannose durch Oxydation des Mannits dar, scheidet sie dann als Mannosehydrazon ab und zerlegt dasselbe durch Benzaldehyd[1]); ferner kann man d-Mannose gewinnen durch Oxydation des Mannits mittels H_2O_2 und Eisenoxydulsalzen[1]). Weiter kann man sie aus Pflanzensamen (Steinnuß, Johannisbrot, Phönixsamen) gewinnen. Die zerkleinerten Massen werden mit 2 T. HCl (6proz.) erhitzt, abgepreßt, die entfärbte Lösung wird mit NaOH neutralisiert und dann mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, das abgeschiedene Hydrazon wird gereinigt und mit HCl oder Benzaldehyd resp. Formaldehyd zerlegt[2]). Eine weitere Darstellung beruht auf der Verzuckerung von Phoenix canariensis mit verdünnter H_2SO_4 [3]).

Nachweis der Mannose. Qualitativ: Man weist die Mannose am besten als Mannosehydrazon (schwer löslich!) nach. Mannose + Naphthoresorcin + HCl in alkoholischer Lösung gibt eine Bande im Grün des Spektrums[4]). Die auf Mannose zu prüfende Lösung wird mit wenigen Tropfen Phenylhydrazin und 2—3 ccm Essigsäure versetzt und schwach angewärmt. Bildet sich hierbei nach einigen Stunden kein Niederschlag, so ist Mannose abwesend[5]). Quantitativ: Auch quantitativ kann Mannose als Mannosehydrazon bestimmt werden[6]). Ferner bestimmt man sie durch Reduktion Fehlingscher Lösung. 1 ccm Fehlingsche Lösung = 4,307 mg Mannose. Ferner kann man die Mannose gravimetrisch durch Bestimmung des abgeschiedenen Cu_2O, das ins Oxyd übergeführt wird und auf einen Soxhletfilter gesammelt wird, bestimmen[7]).

Nachweis neben anderen Zuckern. Nachweis neben Xylose: Die Xylose soll durch Benzoylchlorid in schwach alkalischer Lösung entfernbar sein[8]). Nachweis neben Rhamnose: Mit ammoniakalischer Bleilösung fällt Mannose aus, Rhamnose nicht[9]). Nachweis neben Traubenzucker: Mannose als Hydrazon, im Filtrat Glucose als Glucosazon[9]). Mannose-brombenzhydrazon ist nur teilweise löslich in Chloroform (5 ccm) + Alkohol (20 ccm) + wenig Wasser, Glucose-brombenzhydrazon ist in diesem Gemisch ganz löslich[10]).

Physiologische Eigenschaften: Mannose wird vom tierischen und menschlichen Organismus gut verwertet. 10 g verträgt ein Kaninchen bei Verabreichung per os oder subcutan, ohne daß im Harn etwas ausgeschieden wird[11]). Erst bei 30 g gehen 3—4 g in den Harn über[12]). Die Glykogenbildung aus Mannose ist gering. Mannose wird vom Darm des Hundes gut resorbiert, jedoch nicht so rasch wie Glucose, Fructose und Galaktose[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: [14]) Rhombische, hygroskopische Krystalle (am leichtesten aus Mannose-hydrazon durch Formaldehydspaltung[15]). a : b : c = 0,319 : 1 : 0,826. Schmelzp. 132°. Geschmack süß. Löslich in Wasser, schwerer löslich in abs. Alkohol, nicht löslich in Äther. d-Mannose zeigt starke Multirotation. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -13{,}6°$

---

1) Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1805 [1888]; **22**, 365 [1889]. — Fenton u. Jackson, Journ. Chem. Soc. **75**, 1 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, 249.

2) Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3218 [1889]. — Reiß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 609 [1889].

3) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 302 [1900]. — Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 49 [1900].

4) Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1783 [1908].

5) Storer, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1155.

6) Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1805 [1888]. — Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 339 [1899].

7) Herzog u. Hörth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 152 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 68.

8) Goldschmidt, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898** 792.

9) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2091 [1900]. — Storer, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1155.

10) Kendall u. Sherman, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1451 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1294.

11) Neuberg u. Mayer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 530 [1902].

12) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **29**, 484 [1892]; Ergebnisse d. Physiol. **1**, 897 [1902].

13) Loew u. Tsuji, Landw. Versuchsstation **45**, 433.

14) Herzfeld u. Rose, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **14**, 376 [1897]. — Van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 222 [1896]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 870 [1896]. — Morrell u. Crofts, Proc. Chem. Soc **18**, 55. — Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 365, 2204, 3218 [1889].

15) Neuberg u. Mayer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 547 [1902].

(c = 2) nach 3 Minuten; $[\alpha]_D = -14{,}25$ (c = 2) nach 6 Stunden[1]. Mit Na-Amalgam wird d-Mannose zu d-Mannit reduziert. Mit H_2O_2 und Ferrosulfat wird zie zu Oson oxydiert. Mit Br oder HNO_3 erhält man d-Mannonsäure $C_6H_{12}O_7$ (s. diese). Gegen HCl ist sie sehr beständig. Mit Alkalien tritt Braunfärbung ein. d-Mannose besitzt starkes Reduktionsvermögen. Mit wenig Alkali wird teilweise Umlagerung in d-Glucose und d-Fructose bewirkt[1]. Mit NH_3 und $Zn(OH)_2$ wird die Bildung (am zerstreuten Tageslicht nach mehreren Tagen) von α-Methylimidazol beobachtet[2]. Mit $Cu(OH)_2 + Na(OH)$ erhält man ähnliche Verbindungen wie bei Glucose (s. diese).

Gärung:[3] d-Mannose vergärt mit vielen Hefearten; nur mit wenigen Arten tritt keine Gärung ein. Der Milchsäurebacillus, Bac. coli, Bac. typhosus bringen Milchsäure hervor[4]. d-Mannose wird durch Hefepreßsaft ebenso schnell wie Glucose vergoren[5].

Derivate: d-Mannose-pentanitrat. Rhombische Nadeln. Schmelzp. 81—82°. Leicht zersetzlich, reduziert schwach. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +93{,}3°$ (Alkohol, c = 5)[6].

Acetochlor-d-mannose. Bildet sich aus Mannose (1 T.) mit Chloracetyl (5 T.). Löslich in Äther, schwer löslich in H_2O. Zerfällt leicht in Essigsäure, Salzsäure und Mannose[7].

d-Mannose-methylmercaptal. Bildet sich aus den Komponenten beim Einwirken von konz. Salzsäure. Nadeln. Schmelzp. 132—134°. Wenig löslich in kaltem Wasser[8].

d-Mannose-äthylenmercaptal $C_6H_{10}O_5 \cdot S_2C_2H_4$. Nadeln. Schmelzp. 153°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +12{,}88°$ (c = 4,89)[9].

Monoformal-methylen-mannosid. Weiße Krystalle. Schmelzp. 188°. Löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20} = +53°$ (c = 2)[10].

Tetramethyl-mannose $C_6H_8O_2(OCH_3)_4$[11]. Bildet sich aus α-Tetramethyl-α-methylmannosid durch Hydrolyse. Sirup. Schmelzp. 187—189°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zeigt Multirotation (nach dem Erhitzen).

Pentamethyl-mannose $C_6H_7O(OCH_3)_5$. Entsteht bei der Methylierung der Tetramethylverbindung mit Ag_2 und CH_3J[11]. Flüssigkeit, stark lichtbrechend. Siedep.$_{18}$ = 151—152°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -26{,}6$ (c = 7,8810, Methylalkohol).

Dibenzal-mannose. Sirup. Drehung schwach rechts[12].

d-Mannose-imin $C_{12}H_{23}O_{10}N$. $2\,C_6H_{12}O_6 + NH_3 = 2\,H_2O + C_{12}H_{23}O_{10}N$. Bildet sich aus den Komponenten (NH_3 in Methylalkohol) nach vorstehender Gleichung. Krystallinisch. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -28{,}3°$. Mit Säuren tritt Zerlegung ein[13]. Schmelzp. 158°.

d-Mannose-oxim $C_6H_{13}O_6N$. Entsteht aus Mannose bei der Einwirkung von Hydroxylamin[14]. Farblose Nadeln. Schmelzp. 184° (rasch erhitzt). Löslich in heißem Wasser, nicht

---

[1] Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 156, 203 [1895]; **16**, 278 [1897]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 949, 1090 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3078 [1895].

[2] Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 799 [1907]. — Van Ekenstein u. Blanksma, Chem. Weekblad **4**, 511 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 975.

[3] Cremer, Zeitschr. f. Biol. **29**, 484 [1892]. — Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031 [1894]. — Kozai, Chem.-Ztg. **24**, 194 [1900]. — Lindner, Wochenschr. f. Brauerei **1900**, 713.

[4] Tate, Journ. Chem. Soc. **64**, 1263 [1893]. — Proskauer, Chem. Centralbl. **1897**, 379. — Péré, Chem. Centralbl. **1898**, 519.

[5] Harden u. Young, Proc. of Roy. Soc., Serie B. **80**, 299 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1279; **1909**, I, 1987; Proc. of Chem. Soc. **24**, 115 [1908].

[6] Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

[7] Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3218 [1889].

[8] Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 678 [1894]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **31**, 67 [1894].

[9] Lawrence, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 548 [1896]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **36**, 135 [1896].

[10] Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 159 [1903].

[11] Irvine u. Moordie, Proc. Chem. Soc. **21**, 227 [1905]; Journ. Chem. Soc. **87**, 1462 [1905]; Biochem. Zeitschr. **22**, 369 [1909].

[12] Van Ekenstein, Amst. Akad. **1903**, 658.

[13] Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 81 [1896]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 674 [1896].

[14] Reiß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 609 [1889]. — Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1155 [1889]. — Jacobi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 699 [1891]. — Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 995 [1891].

löslich in abs. Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +6,2°$ (im Anfang): $[\alpha]_D^{20} = +3,1°$ (nach 6 Stunden). Bei der Reduktion entsteht Mannamin $C_6H_{15}O_5N$ (Amino-1-hexanpentol)[1].

d-Mannose-ureid $C_{13}H_{26}O_{12}N_2$. Es bildet sich nach der Formel $2 C_6H_{12}O_6 + CO(NH_2)_2 = H_2O + C_{13}H_{26}O_{12}N_2$[2]. Weiße Nadeln. Schmelzp. 188°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -45,8°$. Die Verbindung reduziert.

d-Mannose-guanidin $3 C_6H_{12}O_6 \cdot 2 CN_3H_5$. Bildet sich aus den Komponenten in alkoholischer Lösung. Weiße, mikroskopische Krystalle. In $^1/_2$ n-Lösungen ist es stark dissoziiert[3].

d-Mannose-thiosemicarbazon $C_7H_{15}O_5N_3 = C_6H_{12}O_5 = CSN_3H_3$. Darstellung s. bei Glucose-thiosemicarbazon[4]. Weiße Nadeln. Schmelzp. 187°.

d-Mannose-semicarbazon $C_7H_{15}O_6N_3 + ^1/_2 H_2O$. Bildet sich aus den Komponenten. s. bei Glucose[5]. Große Krystalle. Schmelzp. 117° (wasserfrei). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -53°$ (sofort); $[\alpha]_D = -43°$ (nach 24 Stunden). Ziemlich löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Hygroskopisch.

d-Mannose-phenylhydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5$. Scheidet sich aus den Komponenten schon in der Kälte ab[6][7]. Rhombische Tafeln. Schmelzp. 186—188° (langsam erhitzt); 195 bis 200° (schnell erhitzt)[8]. Löslich in heißem Wasser, Weingeist, verdünnter HCl, nicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol. Die Drehung, in verdünnter HCl gelöst, ist links. Die Drehung (in 6 proz. Pyridin) ist $[\alpha]_D = +26,66°$[8]. Das Hydrazon reduziert Fehlingsche Lösung. Mit konz. Säuren tritt Spaltung ein, ebenso mit Aldehyden (Reindarstellung der Mannose).

d-Mannose-bromphenylhydrazon $C_{12}H_{17}BrN_2O_6$. Seideglänzende Tafeln. Schmelzp. 208—210°. Löslich in Eisessig, wenig löslich in Wasser, abs. Alkohol, Äther, unlöslich in Chloroform[9].

d-Mannose-p-brombenzhydrazon. Bildet sich aus den Komponenten[10]. Prismen. sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Pyridin (teilweise Spaltung),

d-Mannose-p-nitrophenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_7N_3$. Es existiert in 2 Formen (s. bei Glucose)[11][12]. α-Form: Gelbe Krystalle. Schmelzp. 190°; β-Form: Gelbe Nadeln. Schmelzp. 202°.

d-Mannose-m-nitrophenylhydrazon. Schwach gelb gefärbt. Schmelzp. 162—163°. Ziemlich löslich in Alkohol[12].

d-Mannose-o-nitrophenylhydrazon. Gelbe Krystalle. Schmelzp. 173°. Wenig löslich in Methylalkohol[12].

d-Mannose-α-methylphenylhydrazon. Die Darstellung geschieht aus den Komponenten[13]. Weiße Krystalle. Schmelzp. 178°. Etwas löslich in Methylalkohol, wenig löslich in Wasser, abs. Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +8,6°$ ($c = 0,5$) (Methylalkohol).

d-Mannose-α-äthylphenylhydrazon.[13] Gelbe Nadeln. Schmelzp. 159°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +14,6°$ (Methylalkohol).

d-Mannose-α-amylphenylhydrazon.[13] Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 134°. Löslich in Methylalkohol, weniger löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +9,2°$ (Methylalkohol).

---

[1] Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 503 [1904].

[2] Lobry de Bruyn u. Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 398 [1900]. — Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 31 [1903].

[3] Morrell u. Bellars, Proc. Chem. Soc. **23**, 87 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 43.

[4] Neuberg u. Neimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2055 [1902].

[5] Maquenne u. Goodwin, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 1075 [1904]. — Kahl, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1904**, 1091.

[6] Reiß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 609 [1889]. — Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1155 [1889]. — Jacobi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 699 [1891]. — Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 995 [1891].

[7] Tollens u. Gans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2150 [1888]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1148 [1888]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 821 [1887]; **22**, 1805 [1889]; **23**, 385 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 408 [1884]. — Will, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 794 [1895].

[8] Hofmann u. Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 277 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 185.

[9] Naumann u. Kölle, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 429 [1900].

[10] Kahl, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1904**, 1091.

[11] Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 434 [1903].

[12] Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3665 [1908].

[13] Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 226 [1896].

d-Mannose-α-benzylphenylhydrazon. [1]) Weiße Nadeln. Schmelzp. 165°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +29,8°$ (Methylalkohol); $[\alpha]_D = -10,6°$ (Eisessig).

d-Mannose-diphenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 = N_2(C_6H_5)_2$. Große Krystalle. Schmelzp. 155°. Schwer löslich [2]).

d-Mannose-β-naphthylhydrazon $C_{16}H_{20}O_5N_2$ [1]). Braune Krystalle. Schmelzp. 157° [1]). Weiße Krystalle. Schmelzp. 186° [3]). Wenig löslich in Alkohol, Wasser, leichter löslich in Methylalkohol, Eisessig. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +16,8°$ (Methylalkohol).

d-Mannose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Identisch mit Glucose-phenylosazon (s. dieses).

d-Mannose-cyanhydrin = d-Mannoheptonsäurenitril (s. diese), s. **Mannoheptonsäure.**

Kaliummannosat. Wird aus der alkoholischen Lösung von Mannose und Kaliumhydroxyd durch Alkohol gefällt [4]). Weiße Flocken. Hygroskopisch.

Bleimannosat $C_6H_{12}O_6$, $PbO + H_2O$. Fällt aus neutraler Mannoselösung durch einen Zusatz von Bleiessig aus [5]).

l-Mannose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
        COH
         |
    H — C — OH
         |
    H — C — OH
         |
   OH — C — H
         |
   OH — C — H
         |
        CH2OH
```

Vorkommen: Die l-Mannose ist bis jetzt in der Natur nicht aufgefunden worden.

Darstellung: Entsteht bei der Reduktion durch Na-Amalgam in saurer Lösung aus l-Mannonsäurelacton (s. diesen).

Physiologische Eigenschaften: l-Mannose wird im Tierkörper zum Teil in l-Glucose umgewandelt. Nach Verfütterung von 10 g wurde nur 1 g l-Mannose neben 4—5 g l-Glucose im Harn gefunden [6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: [7]) Sirup. Löslich in Wasser, Methylalkohol, schwer löslich in abs. Alkohol. Drehung links. Mit Na-Amalgam entsteht bei der Reduktion l-Mannit $C_6H_{14}O_6$. Bei der Oxydation entsteht l-Mannonsäure (s. diese). Bei weiterer Oxydation entsteht l-Mannozuckersäure (s. diese).

Gärung: l-Mannose zeigt kein Gärvermögen [8]).

Derivate: l-Mannose-phenylhydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5$. Es bildet sich aus den Komponenten schon in der Kälte [7]). Farblose Krystalle. Schmelzp. 195° (rasch erhitzt). Drehung rechts. Mit verdünnten Säuren tritt Hydrolyse ein.

l-Mannose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Identisch mit l-Glucose-phenylosazon (s. dieses).

l-Mannose-cyanhydrin = l-Mannoheptonsäurenitril, l-Mannosecarbonsäure (Mannoheptonsäure), s. diese.

---

[1]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 226 [1896].

[2]) Stahel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 242 [1890].

[3]) Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3198 [1903].

[4]) Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 365 [1889].

[5]) Reiß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 609 [1889]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 729 [1889]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1155 [1889]. — Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 366 [1889]. — Storen, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1155.

[6]) Neuberg u. Mayer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 530 [1902].

[7]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 373 [1890]; **24**, 2683 [1891]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 707 [1890].

[8]) Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031 [1894].

d, l-Mannose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

Darstellung: Durch Reduktion der d, l-Mannonsäure (s. diese)[1]) mit Na-Amalgam erhält man d, l-Mannose, ferner wenn gleiche Teile von d- und l-Mannosephenylhydrazon mit Formaldehyd gespalten werden[2]).

Physiologische Eigenschaften: d, l-Mannose wird im Tierkörper teilweise in d, l-Glucose umgewandelt[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystalle (Körner). Schmelzp. 132—133°. Geschmack süß. d, l-Mannose ist keine racemische Verbindung. Bei der Reduktion liefert sie d, l-Mannit (s. diesen), bei der Oxydation d, l-Mannonsäure (s. diese).

d, l-Mannose-phenylhydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5$. Bildet sich schon in der Kälte. Schmelzp. 195°.

d, l-Mannose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Identisch mit d, l-Glucose-phenylosazon (s. dieses).

d, l-Mannose-cyanhydrin = d, l-Mannoheptonsäurenitril. d, l-Mannoheptonsäure (s. diese).

d-Gulose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
       COH
        |
OH — C — H
        |
OH — C — H
        |
  H — C — OH
        |
OH — C — H
        |
       CH2OH
```

Vorkommen: Das Vorkommen der d-Gulose ist bis jetzt in der Natur nicht nachgewiesen. Die Behauptung von Leathes[3]) haben Neuberg und Heymann[3]) widerlegt.

Darstellung: Durch Reduktion von d-Gulonsäurelacton[4]) (s. dieses) mittels Na-Amalgam erhält man die d-Gulose.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Schmelzp. 165°[5]). Löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Die Reduktion liefert d-Sorbit, die Oxydation d-Zuckersäure (s. diese). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +42,9°$ (1 proz. wässerige Lösung). Mit HCl und Resorcin tritt Rotfärbung ein (s. bei Fructose).

Gärung: Gärvermögen ist nicht vorhanden[6]).

Derivate: **d-Gulose-phenylosazon** $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Identisch mit d-Idose-phenylosazon und mit d-Sorbinose-phenylosazon[7]) (s. diese).

d-Gulose-p-bromphenylosazon. Identisch mit Sorbinose-p-bromphenylosazon (s. dieses).

---

[1]) Neuberg u. Mayer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 530 [1903].

[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 381 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 707 [1890]. — Neuberg u. Mayer, Z. f. physiol. Chemie **37**, 545, 1903.

[3]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 1 [1900]. — Leathes, Chem. Centralbl. **1900**, 45. — Neuberg u. Heymann, Chem. Centralbl. **1902**, 1240.

[4]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 521, 2683 [1891]. — Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 71 [1891].

[5]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **27**, 1 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 719.

[6]) Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031 [1894].

[7]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3204 [1894]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 1 [1900].

l-Gulose.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
        COH
         |
   H—C—OH
         |
   H—C—OH
         |
 OH—C—H
         |
   H—C—OH
         |
       CH2OH
```

Vorkommen: l-Gulose ist in der Natur bis jetzt nicht nachgewiesen.

Darstellung: l-Gulose bildet sich durch Reduktion mit Na-Amalgam aus l-Gulonsäure[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup[2]), der in flüssiger Luft zu einer glasharten Masse erstarrt[3]). Geschmack süß. Drehung gering nach rechts. Bei der Oxydation erhält man l-Gulonsäure (s. diese), bei der Reduktion l-Sorbit (s. diesen). Mit $Ba(OH)_2$ [3]) tritt teilweise Umlagerung in l-Sorbose ein. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -20,4°$ [3]).

Gärung: l-Gulose gärt nicht[4]).

Derivate: **l-Gulose-phenylhydrazon** $C_{12}H_{19}O_5N_2 = C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 143°. Löslich in heißem Wasser und in Alkohol[2]).

l-Gulose-benzylphenylhydrazon. Gelbe Nadeln[5]). Schmelzp. 124°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -24°$ (c = 0,5, Methylalkohol).

l-Gulose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4 = C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Gelbe Flocken[6]). Schmelzp. 156°. In Weingeist und Wasser leicht löslich. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +46°$ (c = 0,4; Methylalkohol).

d, l-Gulose.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

Vorkommen: d, l-Gulose kommt in der Natur nicht vor.

Darstellung: Bildet sich durch Reduktion mit Na-Amalgam aus d, l-Gulonsäure[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup.

Derivate: **d, l-Gulose-phenylhydrazon** $C_{12}H_{19}O_5N_2 = C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 143°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol[7]).

d, l-Gulose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4 = C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln (aus Essigester). Schmelzp. 157—159°. Wenig löslich in Wasser[7]), wodurch es sich von den aktiven Komponenten unterscheidet.

d, l-Gulose-bromphenylosazon. Feine Nadeln (aus Essigester). Schmelzp. 180—183°.

---

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2628 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 1025 [1890]. — Fischer u. Stahel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 528, 2144 [1891].

[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2683 [1891]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 1 [1900].

[3]) Blanksma u. van Ekenstein, Chem. Weekblad **5**, 777 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1583.

[4]) Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031 [1894].

[5]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 182 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 1132 [1900].

[6]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2304 [1894]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 7 [1900].

[7]) Fischer u. Curtiss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1025 [1892].

d-Idose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

```
        COH
         |
   H — C — OH
         |
  OH — C — H
         |
   H — C — OH
         |
  OH — C — H
         |
        CH2OH
```

Vorkommen: d-Idose wurde bis jetzt in der Natur nicht beobachtet.

Darstellung: d-Idose entsteht durch Reduktion des d-Idonsäurelactons[1]), ferner durch Einwirkung von Alkali auf d-Gulose und d-Sorbinose[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup. Gärt nicht. Bei der Reduktion entsteht d-Idit (s. diesen), bei der Oxydation d-Idonsäure (s. diese).

Derivate: **d-Idose-phenylosazon.** Identisch mit d-Gulose-phenylosazon (s. dieses).

l-Idose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

```
        COH
         |
  OH — C — H
         |
   H — C — OH
         |
  OH — C — H
         |
   H — C — OH
         |
        CH2OH
```

Vorkommen: l-Idose ist auch noch nicht in der Natur aufgefunden worden.

Darstellung:[3]) l-Idose bildet sich bei der Reduktion des l-Idonsäurelactons; ferner entsteht sie durch Umwandlung bei der Einwirkung von Alkalien aus l-Gulose und l-Sorbinose.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup. Gärt nicht. Bei der Reduktion bildet sich l-Idit (s. diesen), bei der Oxydation Idonsäure (s. diese). Mit $Ba(OH)_2$ tritt teilweise Umwandlung in l-Sorbose ein[4]). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +7,5°$.

Derivate: **l-Idose-phenylosazon.** Identisch mit l-Gulosazon und l-Sorbinosazon (s. diese). Hydrazone konnten nicht dargestellt werden.

d, l-Idose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

Sirup, im einzelnen noch nicht näher erforscht[5]).

---

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3203, 3213 [1894]. — Fischer u. Fay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1981 [1895].

[2]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 1 [1900].

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3194, 3203, 3213 [1894]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **27**, 1 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 719.

[4]) Blanksma u. van Ekenstein, Chem. Weekblad **5**, 777 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1584.

[5]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3198 [1894].

d-Galaktose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ H-COH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ H-COH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Vorkommen: Auftreten freier d-Galaktose ist kaum beobachtet[1]), ihr Vorkommen im Harn von magendarmkranken Säuglingen wird von Langstein u. Steinitz erwähnt[2]), in glucosidartiger Bindung ist die d-Galaktose dagegen ziemlich verbreitet. d-Galaktose entsteht auch bei der Hydrolyse vieler Polysaccharide, so z. B. aus Milchzucker, Raffinose, Stachyose, Lupeose usw.[3]). Sehr verbreitet sind auch die Galaktane, die ebenfalls bei der Hydrolyse neben anderen Substanzen d-Galaktose liefern. Der im Gehirn vorkommende Zucker — Cerebiose genannt — ist nach Thierfelder[4]) d-Galaktose, neuerdings ist aber behauptet, daß der im Gehirn vorkommende Zucker eine Pentose (Xylose) ist[5]). Fränkel[6]) hat aber nachgewiesen, daß diese Annahme völlig irrig ist, und daß der Gehirnzucker nur aus d-Galaktose besteht. Auch bei der Hydrolyse von Froscheiern wurde d-Galaktose erhalten[7]).

Darstellung: a) Verfahren durch Hydrolyse des Milchzuckers[8])

$$\underset{\text{Milchzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galaktose}}{C_6H_{12}O_6}$$

2 kg Milchzucker werden mit 10 l H_2O und 100 g H_2SO_4 gekocht (4 Stunden), sodann wird mit $BaCO_3$ neutralisiert und konzentriert. Jetzt wird abs. Alkohol zugegeben und vom ausgeschiedenen Sirup abfiltriert. Das Filtrat wird zur Krystallisation stehengelassen (mehrere Wochen)[9]). — 200 g Milchzucker und 9 g H_2SO_4 und 600 ccm H_2O werden 1 Stunde verschlossen auf 105° erwärmt, dann wird mit $BaCO_3$ usw. neutralisiert[10]). — Um aus dem Gemisch von Glucose und Galaktose die letztere zu gewinnen, läßt man das bei der Hydrolyse gewonnene Produkt von Galaktose und Glucose mit Sacch. Ludwigii vergären[11]).

b) Andere Verfahren: Ferner kann man d-Galaktose auch aus Gummi, Agar, sowie bei der Hydrolyse der Früchte von Strychnos erhalten[12]). Auch durch Einwirkung von Emulsin auf Raffinose wurde d-Galaktose erhalten[13]).

---

[1]) Kretzschmer, Chem.-Ztg. **12**, 943 [1888]. — Paßmore, Chem. Centralbl. **1891**, 575. — Grüß, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **20**, 36.

[2]) Langstein u. Steinitz, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 575 [1906].

[3]) Wörner u. Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 542 [1900]. — Brown u. Morris, Chem. News **61**, 23 [1891].

[4]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 209 [1890]. — Liebreich, Virchows Archiv **39**, 183. — Geoghe-Gau, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 332 [1879]. — Thudichum, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **25**, 23.

[5]) Levene u. Koch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **53**, 496 [1907].

[6]) Fränkel, Biochem. Zeitschr. **26**, 41 [1910].

[7]) Van Ekenstein u. Blanksma, Chem. Weekbl. **4**, 407 [1897]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1001.

[8]) Soxhlet, Journ. f. prakt. Chemie [2] **21**, 269 [1880]. — Tollens u. Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1572 [1888]. — Ost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3006 [1890]; Zeitschr. f. angew. Chemie **29**, 652 [1890].

[9]) Rindell, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **4**, 163 [1880].

[10]) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **13**, 51.

[11]) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 610 [1901]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2304 [1880]. — Claesson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1270 [1881]. — Scheiblen, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **13**, 84 [1884]. — Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2575 [1890]. — Köhler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **24**, 291 [1890]. — Guérin-Varny, Annales de Chim. et de Phys. [2] **49**, 264. — Hilger u. Rothenfußer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1841 [1902].

[12]) Bourquelot u. Laurent, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1411 [1899].

[13]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **3**, 519 [1907]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **1907**, 440.

Bestimmung der Galaktose. a) Qualitativ: Bildung der Schleimsäure (bei der Oxydation). 5 g Substanz werden mit 60 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,15) so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis das Gemenge auf $^1/_3$ eingedampft ist. Nach 24 Stunden wird die gebildete Schleimsäure abgesaugt. Dieses Verfahren ist zugleich quantitativ[1]). Sehr geeignet zum Nachweis ist ferner die Bildung des Phenylhydrazons resp. des Methyl-phenylhydrazons, sowie die Bildung des Osazons (mikroskopisches Bild). Das Osazon zeigt keine Drehung. Mit Naphthoresorcin und HCl in Alkohol tritt eine Bande in Grün und auf der D-Linie auf[2]). Nachweis im Harn. Der Harn wird direkt mit HNO_3 oxydiert und die gebildete Schleimsäure bestimmt[3]).

b) Quantitativ: Zum quantitativen Nachweis eignet sich die Bestimmung als Schleimsäure (s. oben), ferner die Polarisation. 1° = 0,617 g Galaktose in 100 ccm Lösung. Durch Reduktionswirkungen. 50 ccm Fehlingsche Lösung (s. bei Glucose) werden reduziert durch 0,2552[4]), 0,2597[5]), 0,2606[6]) g Galaktose.

Bestimmung neben anderen Zuckern. Neben Arabinose: Mit Benzhydrazid fällt die Arabinose quantitativ aus, die Galaktose nicht[7]). Mit Benzylphenyl-hydrazin resp. Diphenylhydrazin kann man die Arabinose auch von der Galaktose trennen[8]). Neben Xylose: Xylose wird durch Benzoylchlorid in schwach alkalischer Lösung ausgefällt, Galaktose nicht[9]). Neben Glucose: Man vergärt die Glucose und bestimmt dann die Galaktose nach einer der oben angegebenen Methoden[10]). Auch die Osazone verhalten sich verschieden. d-Glucosazon dreht in Pyridin-Alkohol = −1° 30′[11]), d-Galaktosazon dreht in Pyridin-Alkohol = +0° 48′. Neben Mannose: Mannose wird als Mannose-phenylhydrazon abgeschieden[12]).

Physiologische Eigenschaften: Galaktose hat eine viel niedrigere Assimilationsgrenze als Glucose; Galaktose wird auch zur Glykogenbildung benutzt; ein großer Teil eingeführter Galaktose erscheint im Harn wieder (bis zu 70 %). Galaktose ist weniger gut verwertbar als Traubenzucker und Fruchtzucker. Kleinere Mengen werden vollkommen assimiliert. Bei Hunden enthält der Harn nach größeren Gaben von Milchzucker oft nur Galaktose (Luzzato). Bei schweren Fällen von Diabetes kann die Galaktose im Harn ausgeschieden werden (Brasch)[13]). Galaktose wird vom Darm unverändert resorbiert[14]). Wird auf 1 kg eines Tieres 1 gr Galaktose injiziert, so wird nach 1 Stunde 28,9% der eingeführten Menge wieder ausgeschieden[15]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[16]) Aus Wasser erhält man krystallwasserhaltige Prismen oder Nadeln, aus Alkohol krystallwasserfreie Tafeln. Die wasserhaltigen

[1]) Tollens u. Kent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 221 [1885]. — Creydt u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **232**, 205 [1885]. — Rischbieth u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **232**, 186 [1885]. — Creydt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3115 [1886]. — Fernau, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 284 [1909]; Chem. Centralbl. **1909, II**, 312.

[2]) Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1783 [1908].

[3]) Bauer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **51**, 158 [1907].

[4]) Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 685 [1884].

[5]) Bauer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 367 [1884].

[6]) Haidicke u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 19 [1887].

[7]) Subaschew, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 270 [1896].

[8]) Ruff u. Ollendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3234 [1900]. — Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 31 [1902].

[9]) Goldschmidt, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 792.

[10]) Bau, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **37**, 164 [1896]. — Dienert, Chem. Centralbl. **1900**, 1033. — Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 610 [1902].

[11]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3386 [1900].

[12]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 339 [1899].

[13]) Skraup, Berl. klin. Wochenschr. **1898**, 398, 420. — Brocard, Malys Jahresber. d. Tierchemie **1902**, 110. — Luzzato, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 107 [1905]. — Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, [1889]. — Brasch, Zeitschr. f. Biol. **50**, 114 [1908].

[14]) Röhmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **41**, 411. — Voit, Zeitschr. f. Biol. **28**, 245 [1891]

[15]) Pavy, Journ. of physiol. **24**, 479.

[16]) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 349 [1856]. — Ost, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 652. — Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **13**, 85 [1884]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2289 [1884]. — Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 231 [1856]. — Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3390 [1887]. — Habermann u. Hönig, Monatshefte f. Chemie **5**, 208 [1884]. — Kjeldahl, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **37**, 27 [1896]. — Grimaux u. Lefèvre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 146 [1886]. — Guye u. König, Chem.-Ztg. **19**, 1032 [1891].

Krystalle haben Schmelzp. 118—120°, Anhydrid Schmelzp. 161°[1]), 162°[2]), 164°[3]), 165°[4]), 166°[5]), 168°[6]), 168°[7]), 170°[8]). Leicht löslich in heißem Wasser, weniger löslich in Weingeist, sehr wenig in abs. Alkohol, Äther. Spez. Gew. (18°) 1,0385. Die Verbrennungswärme beträgt bei konstantem Volumen für 1 g 3712,5 cal., für 1 g-Mol. 669,9 Cal.; bei konstantem Druck für 1 g-Mol. 669,9 Cal.[9]). Die Bildungswärme ist 308,1 Cal. Drehung: d-Galaktose zeigt Birotation. Die Drehung selbst ist abhängig von der Konzentration und Temperatur. Es ist $[\alpha]_D = 83,037° + 0,199\,p — (0,726 — 0,0025\ p)$[10]) oder $[\alpha]_D = 83,883 + 0,0785\,p — 0,209\,t$[11]) (p = Gewichtsprozente Galaktose). Der konstante Wert der Drehung ist ungefähr $[\alpha]_D = +83,3°$ (c = 0,02). Die Drehung in flüssigem Ammoniak ist $[\alpha]_D^{20} = +12,2°$ (6,94 g in 100 ccm). Nach Tanret[12]) gibt es (s. auch Glucose) drei verschiedene Galaktosen: α-Galaktose ($[\alpha]_D = +140°$), β-Galaktose ($[\alpha]_D = +85,6°$), δ-Galaktose ($[\alpha]_D = +53°$). — Das Brechungsvermögen ist im Durchschnitt 0,20600[13]). — Reduktion: Bei der Reduktion mit H entsteht hauptsächlich Dulcit[14]). Auch die Reduktion mit metallischem Ca liefert Dulcit[15]). — Die Oxydation liefert analoge Produkte wie bei Glucose: Oxalsäure, Glykolsäure, d-Galaktonsäure, CO_2, $H \cdot COOH$ usw.[16]). — Halogene liefern d-Galaktonsäure (s. diese)[17]). — Mit Alkalien tritt Gelbfärbung und allmähliche Zersetzung (s. Glucose) ein[18]). Teilweise findet auch Umlagerung in d-Talose, Tagatose, Galtose, l-Sorbinose[19]) statt. Auch Bleiessig wirkt ähnlich. Mit Kalkmilch entsteht Metasaccharin (s. Metasaccharinsäure)[20]), mit verdünnter NaOH im Dunkeln (nach Monaten) bilden sich ca. 20% Milchsäure und 30% Polyoxysäuren[21]). — Schwefelsäure: Hier beobachtet man ein analoges Verhalten wie bei Glucose (s. diese)[22]). HCl (s. bei Glucose). HNO_3 liefert d-Galaktonsäure (s. diese), Traubensäure und Schleimsäure (s. diese)[23]). Galaktose mit $Zn(OH)_2 + NH_3$ liefert nach 4 Tagen eine Verbindung, deren Zn-Salz folgende Zusammensetzung hat: $C_6H_{13}O_5N \cdot C_6H_{16}O_5N_2 \cdot 4\,H_2O \cdot Zn(OH)_2$ (Galaktosimin-Zink). Mit NH_3 entstehen daraus Nadeln. (Schmelzp. 77°.) Mit H_2O tritt eine Abscheidung von $Zn(OH)_2$ ein, die Lösung reduziert stark und bildet mit HNO_3 Schleimsäure[24]).

Gärung: Die d-Galaktose ist der Gärung fähig, wenn sie auch etwas langsamer als d-Glucose vergärt. Widersprechende Angaben Bourquelots haben sich als unrichtig

---

[1]) Muntz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **94**, 453 [1882].
[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 821 [1887].
[3]) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **13**, 51. — Ritthausen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 899 [1894].
[4]) Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 685 [1884].
[5]) Conrat u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2906 [1885].
[6]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 209 [1890].
[7]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1004 [1887].
[8]) Ost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3006 [1890]; Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 652 [1890].
[9]) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 410 [1892].
[10]) Rindell, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 36 [1885].
[11]) Meißl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **22**, 100 [1880].
[12]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 195 [1896].
[13]) Stolle, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **51**, 335 [1901]. — Guye u. König, Chem.-Ztg. **19**, 1032 [1895].
[14]) Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **73**, 199 [1871].
[15]) Neuberg u. Marx, Biochem. Zeitschr. **3**, 539 [1907].
[16]) Duclaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 881 [1885].
[17]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2307 [1880]; **14**, 2529 [1881]. — Barth u. Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 96 [1862]. — Bauer, Journ. f. prakt. Chemie **2**, 30, 367 [1884].
[18]) Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3055 [1885].
[19]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 156, 203 [1895]; **19**, 1 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 949, 1090 [1895]; **50**, 513 [1900]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3078 [1895].
[20]) Kiliani u. Naegeli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3530 [1902].
[21]) Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1009 [1908].
[22]) Fudakowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 42 [1876].
[23]) Hönig u. Schubert, Monatshefte f. Chemie **6**, 747 [1885].
[24]) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 799 [1907]. — Inonye, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1890 [1907].

erwiesen. Von der Literatur sei nur einiges angeführt[1]). Gewöhnliche Brauereihefe vergärt nicht; Dauerhefe vergärt auch nicht[2]). Lösungen von Glucose + Galaktose werden ganz vergoren. Zymase[3]), Schimmelpilze usw. vergären aber d-Galaktose. Ebenso können Milchsäurebakterien[4]) u. a. m. Gärung einleiten.

d-Derivate: d-Galaktose-tetrasulfosäure $C_6H_8(HSO_4)_4O_6$. Bildet sich aus Galaktose und Chlorsulfonsäure[5]). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +66{,}8°$ (c = 11).

d-Galaktose-pentanitrat $C_6H_7O(NO_3)_5$[6]). Diese Verbindung existiert in 2 Formen: α- und β-Pentanitrat (trennbar durch Alkohol). Man erhält sie, wenn man eine Auflösung von Galaktose in HNO_3 durch H_2SO_4 niederschlägt. **α-Pentanitrat.** Feine Nadeln. Schmelzp. 126°. Ziemlich zersetzlich. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +124{,}70°$ (c = 4). Reduziert. **β-Pentanitrat.** Monokline Nadeln. Schmelzp. 72—73°. Zersetzlich bei 125°. Löslich in Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -57°$ (c = 6,7). Reduziert.

d-Galaktose-tetraacetat $C_{14}H_{20}O_{10} = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_6$. Bildet sich aus β-Acetochlor-Galaktose durch Na und $AgNO_3$[7]). Weiße Blätter. Schmelzp. 145°. Löslich in $CHCl_3$, nicht löslich in Ligroin. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +137{,}17°$ ($CHCl_3$).

d-Galaktose-pentaacetat $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$.

```
    CH2O(C2H3O)                      CH2
    CHO(C2H3O)                       |
    CH                          O    CHO(C2H3O)
    |                                |
    CHO(C2H3O)      oder             CHO(C2H3O)
O   |                             \  |
    CHO(C2H3O)                       CH
    |                                |
    CHO(C2H3O)                       CH · O(C2H3O)
                                     |
                                     CHO(C2H3O)2
```

Darstellung wie bei Glucose-pentaacetat (s. dieses)[8]). Rhombische Nadeln (abs. Alkohol). a : b : c = 0,9276 : 1 · 1,3951. Schmelzp. 142°. Löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, weniger löslich in Alkohol, Äther, Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +7{,}48°$ (c = 6,89). Mit Säuren tritt Verseifung ein. Es enthält keine Aldehydgruppe mehr (keine Hydrazon- bzw. Osazonbildung usw.). Wird bei stomachaler Eingabe in geringerer Menge ausgeschieden als reine Galaktose.

β-Acetochlor-galaktose $C_{14}H_{19}O_9Cl = C_6H_7(C_2H_3O)_4ClO_5$[9]). Bildet sich aus 1 T. Galaktose mit 2 T. Chloracetyl durch Schütteln, ferner auch aus Galaktose durch Behandeln

[1]) Pasteur, Annales de Chim. et de Phys. [3] **58**, 337 [1860]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2305 [1880]. — Loew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 275 [1888]. — Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **18**, 337. — Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892]. — Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031 [1894]. — Armstrong, Proc. Roy. Soc. **13**, 600 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1807.

[2]) Slator, Journ. Chem. Soc. **93**, 217 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 1571.

[3]) Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1090 [1898]. — Stoklasa u. Czerny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4058 [1903].

[4]) Van Tieghem, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2087 [1879]. — Péré, Chem. Centralbl. **1898**, 518. — Grimbert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 698 [1895]. — Proskauer, Chem. Centralbl. **1897**, 329f. — Henneberg, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **32**, 887 [1903].

[5]) Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 29 [1884].

[6]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

[7]) Skraup u. Kremann, Monatshefte f. Chemie **22**, 1048 [1901]. — Kremann, Monatshefte f. Chemie **23**, 479 [1902].

[8]) Fudakowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1071 [1878]. — Erwig u. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2207 [1889]. — Skraup u. Kremann, Monatshefte f. Chemie **22**, 379 [1901]. — Königs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 974 [1901]. — Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 838 [1902].

[9]) Fischer u. Armstrong, Chem. Centralbl. **1901**, 680, 884; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2894 [1901]. — Ryan u. Mills, Chem.-Ztg. **25**, 414 [1901]. — Skraup, Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 371. — Skraup u. Kremann, Monatshefte f. Chemie **22**, 379 [1901].

von mit HCl gesättigter Essigsäure. (S. auch Acetochlor-glucose.) Es existiert in 2 Formen[1]): aus Ligroin erhält man Prismen, Schmelzp. 74°; aus Äther, Prismen, Schmelzp. 82°. Löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, C_6H_6, Ligroin. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +212,25°$. Bei der Verseifung erhält man Galaktose-tetraacetat.

β-Acetobrom-galaktose $C_{14}H_{19}O_9Br = C_6H_7(C_2H_3O)_4BrO_5$. Darstellung s. bei Acetobrom-glucose[2]). Prismen. Schmelzp. 82—83°. Löslich in Benzol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +236,4°$ (c = 9,89) (Benzol).

β-Acetonitro-galaktose $C_{14}H_{19}O_{12}N = C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)O_5$. Darstellung s. bei Glucose[3]). Nadeln. Schmelzp. 93—94°. Löslich in Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +153° 13'$ ($CHCl_3$). Die Verbindung reduziert. Bei der Verseifung erhält man Galaktose-tetraacetat.

d-Galaktose-pentabenzoat $C_{41}H_{32}O_{11} = C_6H_7(C_7H_5O)_5O_6$. Entsteht beim Behandeln von Galaktose mit Benzoylchlorid bei alkalischer Reaktion. Nadeln[4]). Schmelzp. 165°. Drehung rechts. Amorphe Modifikation. Schmelzp. 82°.

d-Galaktose-tetramethyl $C_{10}H_{20}O_6 = C_6H_8O_2(OCH_3)_4$. Bildet sich aus Tetramethyl-α-methylgalaktosid mit HCl[5]). Sirup. Löslich in Wasser, Äther, Alkohol, schwer löslich in Petroläther. Er zeigt Multirotation. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +109,5°$ (Wasser, konstant). Die Verbindung reduziert.

d-Galaktose-äthylmercaptal $C_{10}H_{22}O_5S_2$. Darstellung wie bei Glucose[6]) (s. diese). Nadeln. Schmelzp. 140—142°. Geschmack etwas bitter. Leicht löslich in warmem Wasser, warmem Alkohol. Drehung links.

d-Galaktose-amylmercaptal. Darstellung wie bei Glucose[6]) (s. diese). Eigenschaften analog denen der Glucoseverbindung.

d-Galaktose-äthylenmercaptal $C_6H_{12}O_5 \cdot S_2H_4C_2$. Krystalle[7]) (aber oft nur als Sirup erhältlich). Schmelzp. 149°. Löslich in Wasser.

d-Galaktose-benzylmercaptal $C_6H_{12}O_5 \cdot (S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp. 130°. Leicht löslich in Alkohol.

d-Galaktose-monoformal (Monoformal-methylengalaktosid). Weiße Nadeln[8]). Schmelzp. 203°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +124,8°$ (c = 2).

d-Galaktose-formaldehyd. Sirup[9]). Drehung stark rechts; zerfällt leicht, wenn er mit Wasser gekocht wird.

d-Galaktose-dibenzal. Sirup. Drehung schwach rechts[10]).

d-Galaktose-chloral $C_9H_{10}O_6Cl_3$, vielleicht gleich

```
          CCl3
           |
          CH
        O/  \C(OH)CHOHCH2OH
        |     |
   OH  >C     CH
   H      \  / |
           C—O
           |
           H
```

[1]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 837 [1902]. — Kremann, Monatshefte f. Chemie **23**, 479, 481 [1902].

[2]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 837 [1902].

[3]) Königs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 978 [1901]. — Kremann, Monatshefte f. Chemie **23**, 479 [1902].

[4]) Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 389 [1889]. — Sorokin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 311 [1888]. — Panormaff, Chem. Centralbl. **1891**, II, 853; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **1891**, 375.

[5]) Irvine u. Cameron, Journ. Chem. Soc. **85**, 1071 [1904]. — Biochem. Zeitschr. **22**, 369 [1909].

[6]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 677 [1894].

[7]) Lawrence, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 548 [1896]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **36**, 135 [1896].

[8]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 159 [1902].

[9]) Lobry de Bruyn, Amst. Akad. **1900**, 371.

[10]) Van Ekenstein, Amst. Akad. **1903**, 658.

Darstellung wie bei Glucose[1]). Diese Verbindung existiert in zwei Modifikationen: **α-Galaktose-chloral.** Noch nicht rein erhalten. In den Mutterlaugen der β-Verbindung. — **β-Galaktose-chloral.** Blättchen. Schmelzp. 202°. Löslich in Methylalkohol, unlöslich in H_2O, Äther. Es reduziert nicht. Mit Orcin + HCl tritt Rotfärbung ein. — β-Galaktose-chloral-tetraacetat. Blättchen. Schmelzp. 125°. — β-Galaktose-chloral-tribenzoat. Nadeln. Schmelzp. 141°.

d-Galaktosimin $C_6H_{13}NO_5$. 15 g Galaktose werden in 20 ccm H_2O gelöst und dann mit 250 ccm ammoniakgesättigten Methylalkohols[2]) zusammengebracht. Weiße Nadeln. Schmelzp. 141°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +64,3°$ (c = 10). Es bildet keine Salze. Mit HCN entsteht d-Galaheptosaminsäure (s. diese). Mit NH_3 und $Zn(OH)_2$ erhält man komplexe Zinkverbindungen[3]).

d-Galaktosimin-ammoniak $C_6H_{10}O_5 \cdot 2\,NH_3$. 7 g Galaktose werden zusammen mit 100 ccm ammoniakgesättigten Methylalkohols 14 Tage sich selbst überlassen. Feine, weiße Nadeln. Schmelzp. 113°. Sehr unbeständig, hygroskopisch. Die Anfangsdrehung beträgt $[\alpha]_D = +87,3°$, nach 2 Tagen $[\alpha]_D = +62,5°$. Mit Säuren tritt Zerfall in die Komponenten ein.

d-Galaktose-methylamin $C_5H_{11}O_5CHO \cdot 2\,CH_3NH_2$ (?). Viscöse, erstarrende Masse[4]).

Galaktose-anilid $C_{12}H_{17}NO_5$. 26 g Anilin, gelöst in 150 ccm Alkohol, werden mit 10 g Galaktose versetzt und erhitzt. Nach dem Verdampfen der Hälfte des Alkohols wird erkalten gelassen und Äther hinzugefügt. Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH = NC_6H_5 \end{array} \quad \text{(Strauß)}^{5)}.$$

Nadeln oder Prismen. Löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -31,33°$ (c = 2,2893, $d_4^{20} = 0,8366$, Alkohol von 90%). Die Verbindung reduziert und gibt mit Br Galaktose + Tribromanilin; mit HCN erhält man Anilido-galaktosecarbonsäurenitril.

d-Galaktose-p-toluid $C_6H_{12}O_5N \cdot C_7H_7$[5]). Gelbliche Nadeln. Schmelzp. 139°. In Alkohol wenig löslich. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -33,99°$ (p = 0,6167, Alkohol von 50%). Mit HCN erhält man Toluido-galaktosecarbonsäurenitril.

d-Galaktose-phenetidid $C_{15}H_{21}O_6N = C_6H_{12}O_5 \cdot N \cdot C_6H_4OC_2H_5$[6]). Säulen. Schmelzp. 105°. Die Verbindung hat stark toxische Eigenschaften.

d-Galaktose-oxim $C_6H_{13}NO_6$[7]). Es bildet sich direkt aus den Komponenten[8]); 35,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat werden in 17,5 ccm heißem Wasser gelöst, die man zu einer Lösung von 11,5 g Na in 100 ccm abs. Alkohol fügt. Nach Abfiltrieren vom NaCl wird die berechnete Menge Galaktose in wenig H_2O gelöst hinzugefügt und das Gemisch auf 70° erwärmt (2 Stunden)[9]). Weiße Krystalle. Schmelzp. 175°. Löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in abs. Alkohol, Äther. Die Drehung beträgt (anfangs) $[\alpha]_D^{20} = +20°$, nach 20 Stunden $[\alpha]_D = +15°$ (p = 5,106). Pottasche zersetzt die Verbindung unter Blausäureabspaltung.

d-Galaktamine $C_6H_{15}NO_5 = CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2NH_2$, entsteht durch Reduktion von Galaktoseoxim[10]). Farblose Krystalle. Schmelzp. 139°. Lösich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -2,77°$ (c = 10). Die Verbindung ist eine starke Base[10]). — Derivate

[1]) Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 1127 [1896].
[2]) Franchimont u. Lobry de Bruyn, Chem. Centralbl. **1894**, 374. — Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 134 [1895]; **15**, 81 [1896]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 674 [1896]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3082 [1895].
[3]) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 799 [1907].
[4]) Gibbs, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1395 [1904].
[5]) Sorokin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 513 [1886]; **20**, 783 [1887]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 291 [1883]. — Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **11**, 377 [1877]. — Strauß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1287 [1894].
[6]) Claus u. Rée, Chem.-Ztg. **22**, 545 [1898].
[7]) Rischbieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2673 [1887].
[8]) Jacobi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 698 [1891].
[9]) Wohl u. List, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3103 [1897].
[10]) Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 961 [1902].

des Galaktamins: **Galaktaminsulfat** $(C_6H_{15}NO_5)_2 \cdot H_2SO_4$. Weiße Nadeln, wasserlöslich. — **Galaktaminchlorhydrat** $C_6H_{15}NO_5 \cdot HCl + H_2O$. Weiße, zerwitternde Prismen. — **Galaktaminchlorplatinat** $(C_6H_{15}NO_5)_2 \cdot PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen, wasserlöslich. — **Galaktaminpikrat** $C_6H_{15}NO_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Chromgelbe Nadeln. — **Glaktaminoxalat** $(C_6H_{15}NO_5)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 130°. — **Galaktamin-benzal** $C_6H_{13}O \cdot N = CH \cdot C_6H_5$. Blätter. Schmelzp. 196°. — **Galaktamin-ureid** $C_6H_{13}O_5 \cdot NH \cdot CONH_2$. Weiße Blättchen. Schmelzp. 180°, wasserlöslich. — **Galaktaminphenylureid** $C_6H_{13}O_5 \cdot NH \cdot CONHC_6H_5$. Nadeln. Schmelzp. 219°. — **Mercapto-galakto-oxazolin** $CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CHCH_2N = C(SH)$. Weiße Blätter. Schmelzp. 186°. Wasserlöslich.
O

Galaktose-ureide s. bei Glucose, denen sie sehr gleichen[1]).

d-Galaktose-pentaphenylurethan $C_{41}H_{37}O_{11}N_5 = C_6H_7O_6(CONHC_6H_5)_5$. Amorph. Schmelzp. gegen 275°. Wenig löslich in Alkohol[2]).

d-Galaktose-thiosemicarbazon. Darstellung wie bei der Glucoseverbindung. Lange Nadeln. Schmelzp. 148°. Löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und anderen Lösungsmitteln[3]).

d-Galaktosese-micarbazon $C_7H_{15}O_6N_3$. Bildet sich aus den Komponenten in alkoholischer Lösung[4]). Kleine Krystalle. Schmelzp. 200—202°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +3,1°$ (sofort); $[\alpha]_D = +16,9°$ (48 Stunden) (4proz. Lösung, Wasser). Es ist wenig löslich in Wasser, Äther, Alkohol.

d-Galaktose-amidoguanidinchlorhydrat $C_7H_{16}N_4O_5 \cdot HCl$. Krystallisiert aus den Komponenten mit $^1/_2$ Mol. H_2O [5]). Rhombische Krystalle; im Vakuum bei 125° geht das Wasser fort. Mit Alkohol bleibt Krystallalkohol im Molekül. Die mehr wässerige Lösung dreht rechts, die alkoholische links. — **d-Galaktose-amidoguanidinsulfat** $(C_7H_{16}N_4O_5)_2H_2SO_4 + 3\,H_2O$. Scheidet sich beim Mischen der Komponenten ab. Rhombische Krystalle. Löslich in H_2O, nicht löslich in Äther. Es zeigt schwache Rechtsdrehung.

d-Galaktose-phenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Bildet sich aus den Komponenten[6]) (5 g Galaktose, 3 g H_2O, 5 g Phenylhydrazin). Nadeln (Alkohol). Schmelzp. 158°, bzw. 160—162° [7]). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Pyridin, nicht löslich in Äther, $CHCl_3$. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -21,6°$ (p = 2). Die Drehung in Pyridin ist anfangs $[\alpha]_D = +20,54°$, endlich $= +9,34°$ [7]). Mit rauchender HCl tritt Zerlegung in die Komponenten ein. Mit einem Überschuß von essigsaurem Phenylhydrazin entsteht das Osazon.

d-Galaktose-bromphenylhydrazon $C_{12}H_{17}BrN_2O_5$. Schmelzp. 168°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther.

d-Galaktose-α-methylphenylhydrazon. Weiße Nadeln[8]). Schmelzp. 180°; 188° [9]); rein bei 191° [10]). Löslich in Methylalkohol, wenig löslich in Wasser und Alkohol. Zur Isolierung der Galaktose besonders geeignet[10]).

d-Galaktose-α-äthylphenylhydrazon.[8]) Weiße Nadeln. Schmelzp. 169°. Wenig löslich in H_2O, abs. Alkohol, unlöslich in Eisessig. Zeigt, in Methylalkohol gelöst, keine Drehung.

d-Galaktose-α-amylphenylhydrazon.[8]) Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 116°, 127—128° [10]). Löslich in abs. Methylalkohol, wenig löslich in Wasser, Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +4,40$ (Methylalkohol).

[1]) Lobry de Bruyn u. Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 398 [1900]. — Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 31 [1903].

[2]) Maquenne u. Goodwin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 633 [1904].

[3]) Neuberg u. Neimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2056 [1902].

[4]) Maquenne u. Goodwin, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 1075 [1904]. — Kahl, Zeitschr. d. Vereins d. Rübenzuckerind. **1904**, 1091.

[5]) Wolff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 160, 2613 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 116, 946 [1895].

[6]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 821 [1887]. — Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566 [1887]. — Jacobi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 170 [1893]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 271 [1892].

[7]) Hofmann u. Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 277 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 185.

[8]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 226 [1896].

[9]) Votoček u. Vondraček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4372 [1903].

[10]) Neuberg u. Marx, Biochem. Zeitschr. **3**, 531 [1907].

d-Galaktose-α-allylphenylhydrazon.[1] Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 157°. Löslich in abs. Methylalkohol, wenig löslich in Wasser, Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -8,6°$ (Methylalkohol).

d-Galaktose-α-benzylphenylhydrazon $C_6H_{12}O_5 = N-N(C_6H_5)(C_7H_7)$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 154°[1]), 157—158°[2]). Etwas löslich in Methylalkohol, wenig löslich in H_2O und Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -17,2°$[1]) (Methylalkohol). $[\alpha]_D = -14,63°$[2]).

d-Galaktose-dinitrobenzylhydrazon.[1] Gelbe Krystalle. Schmelzp. 153°.

d-Galaktose-diphenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2O_5$. Schmelzp. 157°[3]).

d-Galaktose-β-naphthylhydrazon. Nach Lobry de Bruyn bildet die Verbindung braune Nadeln. Schmelzp. 167°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +24,8°$ (Methylalkohol)[4]). Nach Hilger sollen es weiße Nadeln sein. Schmelzp. 190°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = 10°$ ($c = 0,4$, Methylalkohol)[5]).

d-Galaktose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Gelbe Nadeln[6]). Schmelzp. (ganz rein) 196—197°. Nach den neuesten Angaben von Fischer ist der Schmelzp. 186°[7]) (korrigiert 188°). Löslich in Weingeist (60%), etwas löslich in heißem Wasser, Alkohol, nicht in Äther, Benzol, Chloroform. Rotation ist in Eisessig nicht bemerkbar, nur in sehr hoher Konzentration schwache Linksdrehung. In Pyridin-Alkohol ist $[\alpha]_D = -0,48°$. Beim Kochen mit Natronlauge (2 ccm auf 100 ccm gesättigte Osazonlösung) wird Glyoxalosazon[8]) gebildet. Mit HCl wird das Osazon zu Galaktoson hydrolysiert.

d-Galaktose-p-nitrophenylosazon $C_{12}H_{17}O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 192°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +45,6°$ (Pyridin + Methylalkohol)[9]).

d-Galaktose-m-nitrophenylhydrazon. Gelbe Krystalle (Alkohol). Schmelzp. 181 bis 182°. Wenig löslich in Alkohol[10]).

d-Galaktose-o-nitrophenylhydrazon. Rotgelbe, voluminöse Krystalle (Alkohol). Schmelzp. 172°. Wenig löslich in Alkohol[10]).

d-Galaktose-p-hydrazonobiphenyl. Farblose Nadeln[11]). Schmelzp. 157—158°. Wenig löslich in Wasser.

d-Galaktose-benzhydrazon $C_{13}H_{18}N_2O_6$. Bildet sich aus den Komponenten (in Alkohol)[12]). Rechteckige Blättchen. Schmelzp. 178°. Löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in Wasser, durch das es mit der Zeit zersetzt wird.

d-Galaktose-p-brombenzhydrazon. Entsteht aus den Komponenten. Prismen. Schmelzp. 216° (Zersetzung). In den meisten Lösungsmitteln ist es unlöslich. Durch Pyridin und heißes Wasser wird es gespalten[13]).

d-Galaktose-α-diamidobenzol $C_{12}H_{16}O_5N_2 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown NH}C_6H_{10}O_5$[14]). Nadeln. Schmelzp. 246°. Geschmack bitter, wenig löslich in H_2O, Alkohol, nicht löslich in Äther. In HCl gelöst, ist seine Drehung rechts. Es reduziert nicht.

d-Galaktose-γ-diamidobenzoesäure $C_{13}H_{16}O_7N_2 = C_6H_3(COOH)\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown NH}C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Weiße Nadeln[14]).

---

1) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 226 [1896].

2) Hofmann u. Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 277 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II 185.

3) Stahel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 942 [1890].

4) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3083 [1902].

5) Hilger u. Rothenfusser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1842 [1902]. — Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3198 [1902].

6) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 821 [1887]; **23**, 385 [1890]. — Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566, 3390 [1887]. — Ost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1503 [1895]. — Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **13**, 85 [1884]. — Tollens u. Kent, Zeitschr. d. Vereins d. d Zuckerind. **35**, 39 [1885]. — Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1004 [1887]. — Beythien u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 917 [1889].

7) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 73 [1908].

8) Lintner, Chem.-Ztg. **20**, 763 [1896].

9) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 434 [1903].

10) Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3665 [1908].

11) Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3105 [1894].

12) Subaschow, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 270 [1886].

13) Kahl, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1904**, 1091.

14) Grieß u. Harrow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3111 [1887].

d-Galaktose-cyanhydrin s. bei Galaktosecarbonsäure.

Kalium-galaktosat. Scheidet sich aus den alkoholischen Lösungen der Komponenten ab[1]).

Natrium-galaktosat.[2]) Wird aus den alkoholischen Lösungen von Galaktose und Natriumhydroxyd erhalten.

Barium-galaktosat $(C_6H_{11}O_6)_2 \cdot Ba + BaO$. Fällt als amorpher Niederschlag aus den alkoholischen Lösungen aus[1]).

Blei-galaktosat. Bildet sich aus Galaktoselösung + Bleizucker + NH_3 oder durch ammoniakalischen Bleiessig[3]).

l-Galaktose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
   COH
    |
 OHCH
    |
  HCOH
    |
  HCOH
    |
 OHCH
    |
   CH2OH
```

Vorkommen: l-Galaktose ist bis jetzt in der Natur nicht aufgefunden worden.

Darstellung: Man stellt l-Galaktose dar durch Reduktion mittels Na-Amalgam aus l-Galaktonsäurelacton (s. dieses) (d, l-Galaktonsäure kann mittels Strychnin in die beiden Komponenten zerlegt werden und daraus die l-Galaktonsäure gewonnen werden)[4]). — Auch durch Vergärung der d, l-Galaktose erhält man l-Galaktose[4]) [5]). — Ferner wird durch Umlagerung mittels Alkali aus d-Sorbose l-Galaktose gewonnen[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystalle. Schmelzp. 162—163°. Löslich in Wasser, Weingeist, wenig löslich in abs. Alkohol, sehr wenig löslich in Methylalkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -120°$ (nach 8 Minuten), $[\alpha]_D = -73,6°$ bis $-74,7°$ (konstanter Wert). Durch Oxydation erhält man l-Galaktonsäure $C_6H_{12}O_7$ (s. diese), durch Reduktion Dulcit.

Gärung: l-Galaktose gärt nicht.

Derivate: l-Galaktose-phenylhydrazon.[4]) [5]) Krystalle. Schmelzp. 158—160°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +21,6°$.

l-Galaktose-phenylosazon. Schmelzp. 192—195°. Gleicht der d-Verbindung[4]).

d, l-Galaktose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

Vorkommen: Bei der Hydrolyse des Chagualgummis wurde neben anderen Zuckerarten auch d, l-Galaktose gefunden[7]), ebenso bei Norischleim[8]).

---

[1]) Fudakowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 42 [1876]; **11**, 1069 [1878].

[2]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3144 [1902].

[3]) Fudakowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1069 [1878]. — Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 685 [1884]. — Svoboda, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 107 [1896].

[4]) Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892].

[5]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 219 [1902].

[6]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 1 [1900].

[7]) Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1571 [1898].

[8]) Tollens u. Oshima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1422 [1901].

Darstellung: Man erhält die d, l-Galaktose durch Reduktion mit Na-Amalgam aus dem d, l-Galaktonsäurelacton[1]). — Ferner kommt man zu ihr durch Oxydation von Dulcit mit H_2O_2 und Eisensalzen, wenn man das Reaktionsprodukt mit $BaCO_3$ behandelt, den restierenden Dulcit mit Alkohol entfernt und die d, l-Galaktose über das Hydrazon reinigt[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Racemische Verbindung. Farblose Krystalle. Schmelzp. 143—144°. Bei der Oxydation entsteht d, l-Galaktonsäure (s. diese).

Spaltung: 6 g d, l-Galaktose-d-amylphenylhydrazon werden mit 860 ccm einer Alkohol-Wasserlösung (3 : 5) geschüttelt und die Komponenten durch Formaldehyd zerlegt[3]).

Gärung: Bei der Gärung wird nur die d-Komponente vergoren, so daß die l-Komponente so gewonnen werden kann[1])[2]).

Derivate: **d, l-Galaktosehydrazon.** Quadratische Blättchen. Schmelzp. 158—160°. Löslich in Wasser[4]).

d, l-Galaktose-methylphenylhydrazon. Weiße Krystalle. Schmelzp. 183°. Löslich in heißem Wasser[2]).

d, l-Galaktose-phenylosazon. Schmelzp. 206°. Gelbliche Nadeln.

d-Talose.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

```
   COH
    |
OHCH
    |
OHCH
    |
OHCH
    |
  HCOH
    |
   CH2OH
```

Vorkommen: Ein Vorkommen der Talose in der Natur ist bis jetzt nicht bekannt.

Darstellung: Man gewinnt d-Talose durch Reduktion mit Na-Amalgam aus d-Talonsäurelacton[5]). — Ferner erhält man sie durch Umlagerung aus Galaktose mit Alkali oder Bleioxydhydrat[6]). Die zurückbleibende Galaktose wird durch Hefengährung entfernt, die Talose wird als Nitrophenylhydrazon abgeschieden und daraus mittels Benzaldehyd gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Bei der Oxydation wird d-Talonsäure $C_6H_{12}O_7$ (s. diese), bei weiterer Oxydation d-Taloschleimsäure (s. diese) gebildet; bei der Reduktion erhält man d-Talit (s. diesen) Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +13,95°$[7]).

Gärung: d-Talose gärt nicht.

Derivate: **d-Talose-phenylhydrazon.** Leicht löslich in Wasser.

d-Talose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Identisch mit d-Galaktose-phenylosazon (siehe dieses).

d-Talose-methylphenylhydrazon.[7]) Krystalle (aus Methylalkohol). Schmelzp. 154°. Mit Benzaldehyd wird Talose zurückgebildet.

---

1) Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892].
2) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 219 [1903].
3) Neuberg u. Federer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 868 [1905].
4) Tollens u. Oshima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1422 [1901].
5) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3622 [1891]. — Fischer u. Morrel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 382 [1894].
6) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 257, 262 [1897]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **47**, 1026 [1897].
7) Blanksma u. van Ekenstein, Chem. Weekblad **5**, 771 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1584.

l-Talose.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
     COH
      |
     HCOH
      |
     HCOH
      |
     HCOH
      |
   OHCH
      |
     CH2OH
```

Vorkommen: Kommt in der Natur nicht vor.
Darstellung: Nur ihr Derivat l-Taloschleimsäure (s. diese) wurde bis jetzt bekannt.

d, l-Talose.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

Darstellung: Bis jetzt ist nur der zugehörige Alkohol d, l-Talit erhalten (s diesen)

Allose.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
      COH
       |
  H — C — OH
       |
  H — C — OH
       |
  H — C — OH
       |
  H — C — OH
       |
      CH2OH
```

Darstellung: Bis jetzt ist nur die zugehörige Säure, die Alloschleimsäure, bekannt (s. diese).

B. Ketosen.

d-Fructose (Lävulose, Fruchtzucker).

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
        CH2OH
         |
        C=O
         |
  OH — C — H
         |
   H — C — OH
         |
   H — C — OH

        CH2OH
```

Vorkommen: Die Fructose ist sehr verbreitet im Pflanzenreich, kommt vielfach neben d-Glucose (Invertzucker) vor. Allein wird Fructose seltener gefunden, so z. B. in der Tomate[1]).

[1]) Briosi u. Gigli, Chem. Centralbl. **1890**, II, 10.

einigen tropischen Früchten (Eschenmaieria, Batalen, Johannisbrotbaumfrüchte usw.)[1]. Sehr weit verbreitet ist die Fructose in gebundener Form oder vorgebildet als Inulin usw. Auch Honig enthält Fructose[2]. Manchmal ist ihr Auftreten im Harn als alimentäre Fructosurie beobachtet worden (nach Genuß von Champagner, Süßigkeiten)[3]. Zuweilen wurde Fructose auch im diabetischen Harn konstatiert[4]. Ferner soll sie im Hundeharn nach Schilddrüsenfütterung auftreten[5]. Das Auftreten von Fructose wurde ferner beobachtet im Hundeblut[6] und im menschlichen Blut und andern Körpersäften[7]. Auch im Rinderharn (am ersten Lebenstage der Tiere)[8] wurde Lävulose beobachtet. Ferner findet sich Lävulose im Fruchtwasser der Huftiere bis zu 1%[9].

Darstellung: Darstellung aus Invertzucker[10]: 700 g Rohrzucker werden mit 14 ccm Salzsäure bei 60° invertiert, sodann kühlt man auf —5° ab, gibt feinstes Kalkhydrat hinzu und filtriert sofort. Die ausgeschiedenen Krystalle von Ca-Fructosat werden in der Kälte mit Oxalsäure zerlegt; nach dem Neutralisieren konzentriert man die Lösung. Durch wiederholte Behandlung mit abs. Alkohol läßt sich die Fructose krystallisiert erhalten. — Darstellung aus Inulin[11]: 100 g Inulin (Aschegehalt 1%) werden mit 250 g H_2O und 0,5 g HCl 30 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt, dann wird mit 1,5 g Na_2CO_3 neutralisiert und im Vakuum bei 60° eingeengt. Der Sirup wird mit Alkohol ausgezogen und mit Fructosekrystallen geimpft[12][13].

Nachweis der Fructose: Der Nachweis der Fructose kann geführt werden durch das Cyanhydrin, Schmelzp. 117°[14], durch das Phenyl-osazon (1 g Fructose = 0,70 Osazon)[15], durch das Methylphenyl-osazon[16]. Im Harn: durch Ausfällen mit Bleiessig[17]. Farbreaktionen: 2 T. Fructose + 1 T. Resorcin + 1 T. HCl (1,18) geben beim Erwärmen eine eosinrote Farbe;

[1] Prinsen-Geerlings, Chem.-Ztg. **21**, 719 [1897]. — Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 947 [1902]. — Hornberger, Chem. Centralbl. **1888**, 183. — Kulisch, Zeitschr. f. angew. Chemie **1894**, 151.

[2] Blyth u. Villiers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 671 [1879]. — Grégoire, Bulletin de l'Assoc. de Belg. **7**, 148.

[3] Moritz, Chem. Centralbl. **1891**, 721. — Haycraft, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 137 [1894]. — Schwarz, Biochem. Centralbl. **1**, 633 [1902]. — Landsberg, Biochem. Centralbl. **1**, 752 [1902]. — Schlesinger, Chem. Centralbl. **1903**, II, 1464; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **50**, 273 [1903].

[4] Seegen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, Ref. 457 [1885]; Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1884**, 753; Chem.-Ztg. **8**, 1809 [1884]. — Cotton, Bulletin de l'Assoc. des chimistes [2] **33**, 546 [1880]. — Külz, Zeitschr. f. Biol. **27**, 228 [1884]. — Bretet, Chem.-Ztg. **21**, 283 [1896]. — Le Goff, Chem.-Ztg. **22**, 1037 [1897]. — Rosin u. Laband, Biochem. Centralbl. **1**, 13 [1902]; Zeitschr. f. klin. Medizin **47**, 182 [1902]. — Lion, Chem.-Ztg. **27**, 194 [1903]; Münch. med. Wochenschr. **1903**, 1105. — Pausini, Chem. Centralbl. **1895**, 166. — R. u. O. Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **110**, 99. — Neubauer, Münch. med. Wochenschr. **1905**, 1325. — Schwarz, Archiv f. klin. Medizin **76**, 233 [1903].

[5] Porges, Chem.-Ztg. **24**, 102 [1900].

[6] Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 138 [1901].

[7] Neuberg u. Strauß, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 227 [1902]. — Rosin u. Laband, Biochem. Centralbl. **1**, 13 [1902]. — Langstein, Monatshefte f. Chemie **24**, 445 [1903].

[8] Langstein u. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **4**, 292 [1907].

[9] Gürber u. Grünbaum, Münch. med. Wochenschr. **1904**, 378; Centralbl. f. Physiol. **1905**, 315.

[10] Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **25**, 307 [1847]; **69**, 1366 [1869]. — Girard, Bulletin de la Soc. chim. [1] **33**, 154 [1880]. — Weizsaecker u. Jungfleisch, Journ. de fabr. de sucre **1**, 34. — Jungfleisch u. Lefranc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **93**, 547 [1881]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 916 [1881]. — Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 796 [1887].

[11] Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 433 [1884]. — Hönig u. Schubert, Monatshefte f. Chemie **8**, 544 [1887]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 999 [1887]. — Hönig u. Jesser, Monatshefte f. Chemie, **9**, 563 [1888]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2125 [1890]. — Stein, Chem.-Ztg. **32**, 426 [1908].

[12] Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2208 [1890].

[13] Ost, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 648.

[14] Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2569 [1887].

[15] Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 799 [1891]. — Düll, Chem.-Ztg. **19**, 216 [1895].

[16] Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 969 [1902]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **52**, 246 [1902]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 227 [1902].

[17] R. u. O. Adler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1164 [1905]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 567 [1904].

der entstandene Niederschlag ist mit roter Farbe in Alkohol löslich. Bei Zugabe von Na_2CO_3 tritt Orangefärbung ein, mit Amylalkohol entsteht eine rosa bis grün fluorescierende Lösung. Charakteristisches Spektrum in Grün, zwischen E bis b[1]). — Für den Nachweis im Harn eignet sich folgendes Verfahren: Gleiche Mengen Harn und HCl (25proz.) werden mit wenig Resorcin kurz aufgekocht; bei Rotfärbung wird abgekühlt, mit Na_2CO_3 (in Substanz) alkalisch gemacht und mit Essigäther ausgeschüttelt. Ist Lävulose vorhanden, so tritt eine starke Gelbfärbung des Äthers ein. (Nitrite und Indican dürfen nicht zugegen sein.)[2]) — Besser soll folgende Probe sein: Der Harn wird auf das 10fache verdünnt, dann wird 1 ccm dieser Lösung mit 8—10 Tropfen einer 20proz. alkoholischen Dephenylaminlösung versetzt und 1 ccm konz. HCl zugesetzt und aufgekocht. Bei Anwesenheit von Lävulose beobachtet man nach 40 Sekunden Blaufärbung[3]). — Phloroglucin + HCl + Fructose gibt eine gelbbräunliche Lösung[4]). Wird Fructose mit rauchender HCl + Sesamöl behandelt, so tritt Rosafärbung ein[5]). 6 T. Fructose + 1 T. Veratrin + konz. H_2SO_4 [6]) ergibt erst Gelb-, später Blaufärbung. Wird Fructose mit Naphthoresorcin + HCl erwärmt[7]), so tritt eine tief purpurrote Färbung auf, die mit Alkohol gelbbraun wird.

Nachweis anderer Zucker neben Fructose. Fructose neben Pentosen: Die Pentosen werden als schwerlösliche substituierte Hydrazone abgeschieden; die Fructose wird im Filtrat als Methylphenyl-osazon bestimmt[8]). 10 ccm einer Lösung (bestehend aus 15 g $CuSO_4$, 140 g K_2CO_3, 100 g $KHCO_3$ im Liter) + 1 ccm Zuckerlösung werden bei 17° $1^1/_2$ Stunden digeriert. Nur bei Gegenwart von Lävulose zeigt sich ein Niederschlag von Cu_2O [9]). Ebenso zeigt auch eine Kupferhydroxydlösung (6 g $Cu(OH)_2$ mit einer warmen (60°) Lösung von 100 g K_2CO_3 und 50 g $KHCO_3$ in 100 ccm H_2O) bei Zugabe der Zuckerlösung nur bei Anwesenheit von Lävulose nach 3 Stunden einen Niederschlag. Fructose neben Glucose: Die Glucose wird abgeschieden als Diphenylhydrazon oder als Methylphenyl-hydrazon; die Fructose wird im Filtrat als Methylphenyl-osazon bestimmt[10]). Nach Ofner[11]) ist das Verfahren nur bei Einhaltung bestimmter Vorschriften beweisend. — Eine andere Isolierung beruht darauf, daß beim Zusammenbringen von 1 T. Zucker + 2 T. β-Naphthylhydrazin (Alkohol 96%) sich zuerst die Glucoseverbindung ausscheidet (Schmelzp. 117°), erst nach dem Einengen im Vakuum scheidet sich die Fructoseverbindung ab (Umkrystallisieren aus $CHCl_3$); Schmelzp. 162° [12]). — Zum qualitativen Nachweis der Fructose neben Glucose ist auch folgende Ketosenreaktion sehr brauchbar. Die Substanz wird mit wenig H_2O angefeuchtet, mit 1 bis 2 Tropfen PBr_3 erwärmt und auf 90—100° erwärmt; nach dem Abkühlen wird Alkohol und Malonester hinzugefügt und mit KOH behandelt und darauf mit H_2O verdünnt. Blau fluorescierende Lösung deutet auf Lävulose (Ketosen, Aldosen

[1]) Selliwanoff, Chem. Centralbl. **1887**, 308; **1891**, 55; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 181 [1887]. — Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 895 [1891]. — Plahn, Centralbl. f. Zuckerind. **10**, 141. — Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 569 [1900]. — Rosin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 555 [1903]; **41**, 549 [1904].

[2]) Borchardt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **55**, 241 [1908]; **60**, 411 [1909]. — Voit, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 122 [1908]. — Malfatti, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 544 [1909]. — Wittels u. Welwart, Chem.-Ztg. **33**, 1133 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1946. — Finck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 507 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1130. — Andersen, Biochem. Zeitschr. **15**, 96 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 319.

[3]) Jolles u. Mauthner, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **19**, 484 [1910].

[4]) Wheeler u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 848 [1889].

[5]) Camoin u. Vidan, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **7**, 234. — Baudouin u. Merkling, Annales de Chim. et de Phys. **10**, 440. — Villavecchia u. Fabris, Zeitschr. f. angew. Chemie **1892**, 509; **1893**, 505.

[6]) Weppen, Zeitschr. f. analyt. Chemie **13**, 454]. — Wender, Chem.-Ztg. **17**, 950 [1893].

[7]) Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1783 [1908].

[8]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 959 [1902]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **52**, 237 [1902].

[9]) Pieraerts, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **25**, 830 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 1855.

[10]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 226 [1896]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 959 [1902]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **52**, 237 [1902]. — Stahel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 242 [1890]. — Wolff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 160 [1895].

[11]) Ofner, Monatshefte f. Chemie **26**, 1165 [1905]. — Neuberg u. Strauß, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 323 [1906].

[12]) Hilger u. Rothenfusser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4444 [1902].

geben die Reaktion nicht[1]). Kupfer-Glykokollösung (12 g Glykokoll, 6 g $Cu(OH)_2$ und 50 g K_2CO_3 im Liter) wird nur von Lävulose in der Kälte nach 12 Stunden reduziert[2]). Fructose neben Mannose: Die Mannose wird als Methylphenyl-hydrazon abgeschieden, die Fructose im Filtrat als Osazon bestimmt[3]). Fructose neben Galaktose: Abscheiden der Galaktose als Methylphenyl-hydrazon und Ausfällen der Fructose als Osazon[3]).

Quantitative Bestimmung: Die Polarisation ist nur bei ganz reinen Lösungen verwertbar. Reduktionsmethoden: 0,5 g Fructose reduzieren 92,7 ccm Fehlingscher Lösung[4]); 1 g Fructose reduziert 508,5 ccm Knappsche Quecksilberlösung; 1 g Fructose reduziert 449,5 ccm Sachssesche Lösung. Gewichtsanalytisch bestimmt man die Fructose durch Wägen des abgeschiedenen Kupferoxyduls[5]).

Physiologische Eigenschaften: Lävulose bewirkt eine doppelt so hohe Steigerung der CO_2-Abgabe wie dieselbe Menge Glucose[6]). Menschen verwerten eingeführte Fructose ebensogut wie Glucose[7]). Auch Hunde verarbeiten Lävulose sehr gut[8]). Bei der subcutanen Zufuhr wird die Fructose auch gut verwertet[9]). Wird auf 1 kg Körpergewicht 1 g Lävulose intravenös injiziert, so wurden nach 1 Stunde 20,9% des Zuckers wieder ausgeschieden[10]). Ebenso wie die Glucose ist auch die Lävulose zur Glykogenbildung sehr gut geeignet. Die Leber vermag aus ihr zugeführter Fructose direkt Glykogen zu bilden[11]). Im Falle schweren Diabetes vermag sogar, wenn Glucose kein Glykogen mehr bildet, die Lävulose dies noch zu tun[12]). Nach Pflügers Ansicht wird die Lävulose erst in Glucose, dann erst in Glykogen verwandelt[13]). — Lävulose wird vom Darm aus unverändert resorbiert[14]). Nach Cremer[15]) soll jedoch nur ein kleiner Teil assimiliert werden. — Lävulose steigert den Blutdruck und vermindert die Pulsfrequenz.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seidenglänzende, rhombische Nadeln oder kugelige Aggregate (Alkohol, Alkohol-Äther, Wasser). Schmelzp. 95°[16]), 95—105°[17]). Spez. Gew.: 1,6691 (15°)[18]), 1,555[19]). Nicht hygroskopisch oder nur sehr wenig. Achsenverhältnis:

[1]) Fenton, Proc. Cambridge Phylos. Soc. **14**, 24 [1907]; Chem. Centralbl. **1907, II, 850.**

[2]) Pieraerts, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **25**, 830 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 1855.

[3]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 959 [1902]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **52**, 237 [1902].

[4]) Soxhlet, Journ. de Pharm. et de Chim. [2] **21**, 227 [1878]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **28**, 368 [1878]. — Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **25**, 125 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1937.

[5]) Lehmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 993 [1884]. — Sülz, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **19**, 316 [1895]. — Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1785 [1895]. — Woy, Chem. Centralbl. **1897**, II, 986.

[6]) Johannsson, Skand. Archiv f. Physiol. **21**, 1 [1908]; Chem. Centralbl. **1908, II, 1372.**

[7]) Worm-Müller, Archiv f. d. ges. Physiol. **34**, 576 [1884]. — Skraup, Berl. klin. Wochenschrift **1898**, 398, 420. — Johannsson, Skand. Archiv f. Physiol. **16**, 262 [1904]; **21**, 1 [1908]. — Brocard, Journ. de Phys. et Pathol. **4**, 41 [1902]. — Noorden, Die Zuckerkrankheit. 1895. S. 13, 14.

[8]) Hoffmeister, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **25**, 240 [1889]. — Blumenthal, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 329 [1905]. — Schlesinger, Wiener klin. Wochenschr. **1902**, 768; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **50**, 287 [1903].

[9]) Achard u. Weyl, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **50**, 986 [1898]. — Voit, Zeitschr. f. Biol. **28**, 245 [1891].

[10]) Pavy, Amer. Journ. of Physiol. **24**, 479.

[11]) Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **118**, 1 [1907]. — Umber, Salkowski-Festschrift 1904. S. 375.

[12]) Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 85 [1893]. — Rausch, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 275 [1896].

[13]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 559 [1907].

[14]) Röhmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **41**, 411. — Voit, Zeitschr. f. Biol. **28**, 245 [1891].

[15]) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **29**, 184 [1892].

[16]) Jungfleisch u. Lefranc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **95**, 547 [1881]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 916 [1881]. — Wichmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 331 [1891].

[17]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2208 [1890].

[18]) Hönig u. Jesser, Monatshefte f. Chemie **9**, 562 [1888].

[19]) Pionchon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 1523 [1897].

a : b : c = 0,8001 : 1 : 0,9067 [1]). Fructosehydrat: Aus dem Sirup beim Stehen im Vakuum erhältlich $(C_6H_{12}O_6)_2 + H_2O$ [2]). Es ist leicht löslich in Wasser, Weingeist, Glycerin, warmem Alkohol und Methylalkohol, Ätheralkohol, siedendem Aceton, ammoniakalischem Methyl- und Äthylalkohol. Die Verbrennungswärme beträgt: a) bei konstantem Volumen für 1 g 3755 cal. [3]), für 1 g-Mol. 675,9 Cal.; b) bei konstantem Druck für 1 g-Mol. 675,9 Cal. Die Bildungswärme beträgt 302,1 Cal. [3]). Die Lösungswärme ist [4]): α-Modifikation für 1 g = —5,89 Cal., für 1 g Mol. = —1060 Cal.; β-Modifikation für 1 g = —10,53 Cal., für 1 g-Mol. = —1895 Cal. — Die Drehung [5]) ist sehr abhängig von der Temperatur und Konzentration, die Fructose zeigt Birotation. Die Drehung ist zwischen 0—31° für je 1° Zu- resp. Abnahme $[\alpha]_D = +0,70°$ höher oder niedriger. Die ungefähre Drehung ist: für l = 20° $[\alpha]_D = -92°$. Die Drehung einer 10 proz. Lösung ist nach Ost $[\alpha]_D = -93°$, nach Jungfleisch und Grimbert $[\alpha]_D^{20} = -90,18°$. Die Birotation [6]) der Fructose ist nicht sehr bedeutend, sie berechnet sich für den Anfangszustand $[\alpha]_D = -104°$ und ist auch hier durch Ammoniak sogleich aufhebbar. Säuren verändern die Drehung bei längerem Einwirken beträchtlich; auch Alkohol vermindert die Linksdrehung, ebenso Kalk. Cu-Lösungen (alkalische) bewirken eine Umkehrung der Drehungsrichtung [7]). Das molekulare magnetische Drehungsvermögen ist 6,729 [8]). — Das Brechungsvermögen ist nach den Angaben von Guye und König [9]) konstant, nach denen von Stolle [10]) inkonstant. Nach letzterem ist es (c = 1,0090 bis 25,0160) nach 10 Minuten = 0,20599, nach 6 Stunden = 0,20593, nach 24 Stunden = 0,20600. — Erhitzen [11]): Für sich erhitzt zersetzt sich Fructose sehr schnell; im Vakuum bei 140—160° erhält man eine Lävulosan [12]) bezeichnete Verbindung als ein gelbbraunes, wasserlösliches, reduzierendes Pulver (aus Alkohol). Lösungen von Lävulose werden auch bei neutraler Reaktion nach einiger Zeit beim Kochen zersetzt [13]). Konz. Lösungen liefern dabei Oxymethylfurol $C_6H_6O_3$ [14]), eine Substanz, die nur Ketosen (u. a. auch Rohrzucker) liefern. — Reduktion [15]): Bei der Reduktion mittels Na-Amalgam entstehen gleiche Teile von d-Sorbit und d-Mannit [16]). — Oxydation:

---

[1]) Schuster, Monatshefte f. Chemie 8, 559 [1887]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 37, 999 [1887].

[2]) Hönig u. Jesser, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 38, 1027 [1888]; Monatshefte f. Chemie 9, 563 [1888].

[3]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] 45, 305 [1895].

[4]) Brown u. Pickering, Journ. Chem. Soc. 71, 756 [1897].

[5]) Zecchini, Chem. Centralbl. 1887, 204. — Dafert, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 34, 574 [1884]. — Hönig u. Jesser, Monatshefte f. Chemie 9, 562 [1888]. — Vgl. ferner auch: Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 244, 274 [1888]. — Parkus u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 257, 160 [1870]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 24, 2000 [1891]. — Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 205, 145 [1880]. — Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 23, 2107 [1890]. — Ost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 24, 408 [1891]. — Jungfleisch u. Grimbert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 107, 390 [1888].

[6]) Schulze u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 271, 219 [1892]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 42, 570 [1892]. — Jungfleisch u. Grimbert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 24, 1636 [1891].

[7]) Großmann. Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 1905, 650; 1906, 1024; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 38, 1711 [1905].

[8]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 81, 777 [1902].

[9]) Guye u. König, Chem.-Ztg. 19, 1032 [1895].

[10]) Stolle, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 51, 335 [1901].

[11]) Tollens u. Dieck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 198, 240 [1879]. — Degener, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 36, 346 [1886].

[12]) Hönig u. Schubert, Monatshefte f. Chemie 8, 559 [1887]. — Gélis, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 48, 1062 [1859]. — Guming u. van Ekenstein, La Sucrerie Belg. 23, 108.

[13]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas 16, 282 [1897].

[14]) Düll, Chem.-Ztg. 19, 216 [1895]. — Kiermayer, Chem.-Ztg. 19, 1003 [1895].

[15]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 123, 136 [1862]. — Scheibler, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 24, 328 [1884]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 16, 3010 [1873]. — Krusemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 9, 1465 [1876]. — Müntz u. Aubin, Annales de Chim. et de Phys. [5] 10, 559 [1876]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 83, 1213 [1876]. — Dafert, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 34, 574 [1884]. — Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] 45, 305 [1892]. — Lehmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 34, 993 [1884].

[16]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 23, 3684 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 41, 206 [1891].

Salpetersäure[1]) ergibt Ameisen-, Oxal-, Trauben-, Mesowein-, Glykolsäure. Silberoxyd[2]) ergibt CO_2, Ameisen-, Oxal-, Glykolsäure. — $KMnO_4$, MnO_2, Pt, $Cu(OH)_2$ [3]) ergeben die gleichen Produkte. Die Oxydation mit H_2O_2 + Ferrosalz[4]) liefert: Ameisen-, Essigsäure, Tartronsäure und Fructoson, $C_6H_{10}O_6$; HgO + Barytwasser[5]) veranlassen völlige Oxydation, wobei neben $BaCO_3$, Ba-Oxalat hauptsächlich Ameisensäure, Glykolsäure, d-Erythronsäure $C_4H_8O_5$ entstehen. — Halogene[6]) bewirken dieselben Oxydationsprodukte wie andere Oxydantien; Jod wirkt nicht ein. — Alkalien: Mit Ammoniak tritt Zersetzung ein[7]). Kali-, Natronlauge, Kalk, Baryt[8]) bewirken auch Zersetzung (dabei entstehen Saccharin und Milchsäure). Alkalien im Sonnenlicht[9]) liefern auch viel l-Milchsäure. Geringe Mengen Alkali bewirken Umlagerung[10]), wobei d-Glucose, Glutose u. a. m. entstehen. Mit Alkali monatelang im Dunklen stehen gelassen, liefert Fructose ein Gemisch von Säuren (s. dieses bei Glucose)[11]). Mit $Cu(OH)_2$ und NH_3 entstehen die gleichen Produkte wie bei Glucose, s. dort[12]). Bleiessig und Bleioxydhydrat[13]) bewirken auch Umlagerung zu (hauptsächlich) Glutose. Mit NH_3 und $Zn(OH)_2$ liefert Fructose bei zerstreutem Tageslicht nach einiger Zeit Methylimidazol[14]). — Säuren: Sehr kleine Mengen Säuren bewirken beim Erwärmen eine Abnahme des Drehungsvermögens (Kondensation). Es bildet sich dabei Lävulosin, eine dextrinartige Verbindung, die bei der Hydrolyse wieder Fructose liefert[15]). In ätherischer Lösung erzeugt HBr Brommethylfurol (purpurrote Farbe)[16]). Konz. Säuren (H_2SO_4, HCl) bewirken Zersetzung[17]). Verdünnte Säuren liefern viel Huminstoffe, Ameisensäure, **Lävulinsäure,** Furol usw. Es liegen neuerdings auch Beobachtungen vor, daß durch Umbildung

[1]) Hornemann, Journ. f. prakt. Chemie [1] **89**, 300 [1863]. — Sohst, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **20**, 74 [1888]. — Hlasiwetz u. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 120 [1870]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 486 [1870]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2530 [1888]. — Tollens u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1284 [1900].

[2]) Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 191 [1880].

[3]) Dafert, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 574 [1884]. — Perdrix, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 645 [1900]. — Loew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 865 [1890].

[4]) Cross, Bevan u. Smith, Chem. Centralbl. **1898**, II, 19. — Morrell u. Crofts, Chem.-Ztg. **23**, 392 [1899]; Proc. Chem. Soc. **18**, 55 [1901]; **19**, 208 [1902].

[5]) Börnstein u. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3353 [1885]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **36**, 42 [1886]. — Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3672 [1899]. — Meußer, Diss. 1901. — Lippmann, Deutsche Zuckerind. **11**, 523.

[6]) Hlasiwetz u. Habermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 486 [1870]. — Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 291 [1888]. — Hönig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 171 [1886]. — Tollens u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1277 [1900]. — Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 796 [1887]. — Herzfeld u. Winter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 390 [1886].

[7]) Dafert, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 574 [1884]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1920 [1886].

[8]) Péligot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **89**, 918 [1879]. — Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2212 [1880]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 701 [1882]. — Sorokin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 610 [1882]. — Framm, Archiv f. d. ges. Physiol. **64**, 575. — Kjeldahl, Chem.-Ztg. **19**, 218 [1895].

[9]) Duclaux, Chem. Centralbl. **1894**, 169.

[10]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 156, 203 [1895]; **16**, 259, 278 [1897]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 949, 1090 [1895]; **46**, 669 [1896]; **47**, 1026 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3078 [1895].

[11]) Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1009 [1908].

[12]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214 [1907].

[13]) Gill, Amer. Chem. Journ. **1871**, 167; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **21**, 257 [1871]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 92 [1896]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 669 [1896].

[14]) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 799 [1907].

[15]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2094 [1890].

[16]) Fenton u. Gostling, Journ. Chem. Soc. **73**, 556 [1898]; **79**, 807 [1901]; Proc. Chem. Soc. **15**, 57 [1900]; **17**, 119 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 123.

[17]) Ost, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 648. — Grote u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1379 [1874]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 181 [1874]. — Windisch, Chem.-Ztg. **24**, 7 [1900]. — Tollens u. Mann, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 40. — Conrad u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2569, 2575 [1886].

aus Glucose sich Lävulose bilden soll[1]). Wird Fructose ultravioletten Strahlen in einer 10 proz. Lösung bei 110 Volt (Lampe) ausgesetzt, wobei die Temperatur 80—90° C erreicht, so bilden sich 83 T. CO, 8 T. CH_4, 9 T. H_2 und 15 T. CO_2[2]). — Wird Fructose mit Aceton kondensiert, so entstehen 3 Fructoseketone, von denen zwei sich bei weiterer Einwirkung mit einem anderen Molekül des Ketons kondensieren unter Bildung von α- und β-Fructosediketon[3]).

Gärung:[4]) Fructose wird in derselben Weise vergoren und auch von denselben Hefe-rassen wie d-Glucose. Auch Zymase (Buchner) vergärt Fructose. Die Vergärungsdauer ist dieselbe wie bei Glucose[5]). Milchsäuregärung[6]): Auch dieser ist Fructose fähig. Buttersäuregärung: Ist verschiedentlich beobachtet worden[7]). Schleimige Gärung: Wird wie bei Glucose durch alle dort angegebenen Erreger hervorgerufen[8]). Spaltpilzgärungen: Wie bei Glucose[9]).

Derivate: d-Fructose-tetrasulfosäure $C_6H_8(HSO_4)_4O_2$. Bildet sich aus Inulin und Chlorsulfosäure[10]). Unbeständig. Zerfällt in H_2SO_4 und Fructose.

d-Fructose-pentanitrat. Noch nicht rein isoliert; sehr zersetzlich[11]). Mit alkoholischer KOH entsteht ein partiell denitriertes Produkt[12]).

d-Fructose-borsäure. Bildet sich aus den Komponenten. Zusammensetzung nicht bekannt[13]).

d-Fructose-pentaacetat $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$

$$CH_2O(C_2H_3O)-\overset{\frown O \frown}{CH-CHO(C_2H_3O)_2-C}(C_2H_3O_2)-CH_2O(C_2H_3O).$$

Bildet sich beim vorsichtigen Acetylieren der Fructose[14]). Farbloses Harz. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol, schwer löslich in CS_2. Mit verdünnter H_2SO_4 tritt Hydrolyse ein. Diese Verbindung enthält keine Ketogruppen mehr. Die Lösungen zeigen eine schwache Rechtsdrehung.

d-Fructose-benzoate. Es existieren eine **d-Fructo-tribenzoylverbindung**[15]) $C_6H_9O_3(C_7H_5O_2)_3$ und eine **d-Fructo-tetrabenzoylverbindung** $C_6H_8O_2(C_7H_5O_2)_4$. In Alkohol löslich,

---

[1]) Rosin, Versammlung Deutscher Naturforscher **1904**, II, 39. — Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1170 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 616. — Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2190 [1906]; Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1906**, 664.

[2]) Berthelot u. Gaudechon, Acad. des Sc. 1. August 1910; Chem.-Ztg. **34**, 925 [1910]. — Bierry, Henri u. Ranc, Acad. des Sc. 25. Juli 1910; Chem.-Ztg. **34**, 897 [1910].

[3]) Irvine u. Garrett, Chem.-Ztg. **34**, 751 [1910].

[4]) Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **25**, 307 [1847]. — Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031 [1894]. — Went u. Prinsen-Geerlings, Die deutsche Zuckerind. **19**, 1043. — Tollens u. Stone, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1156 [1888]. — Gayon u. Dubourg, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 865 [1890]. — Brown, Journ. Chem. Soc. **49**, 172, 432 [1886]; **51**, 643 [1887]. — Ulpiani u. Sarcoli, Chem.-Ztg. **27**, 361 [1903]. — Hartmann, Chem.-Ztg. **27**, 89 [1903]. — Rozai, Chem.-Ztg. **24**, 194 [1900].

[5]) Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1084, 1090, 1901 [1898]. **32**, 2086, 2091 [1899]. — Slator, Journ. Chem. Soc. **93**, 217 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 1571.

[6]) Henneberg, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **30**, 1065 [1901]; **32**, 887 [1903].

[7]) Graßberger, Chem. Centralbl. **1899**, II, 1060. — Winogradsky, Chem. Centralbl. **1902**, II, 709.

[8]) Delafond, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **16**, 368 [1899].

[9]) Grimbert, Chem.-Ztg. **17**, 169 [1893]. — Liesenberg u. Zopf, Die deutsche Zuckerind. **17**, 1644. — Proskauer, Chem. Centralbl. **1897**, 329 (Bacterium coli und typhosus usw.).

[10]) Claesson, Journ. de Pharm. et de Chim. [2] **20**, 27. — Naquet, Zeitschr. f. angew. Chemie **1892**, 529.

[11]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

[12]) Berl u. Smith, Journ. Chem. Soc. **27**, 534 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 686.

[13]) Klein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **99**, 144 [1884]. — Lambert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 1016 [1889]. — Donath, Chem.-Ztg. **17**, 1826 [1893]. — Jehn, Annales de Chim. et de Phys. **25**, 250; **26**, 495. — Dunstan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2504 [1883].

[14]) Erwig u. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 673 [1890]. — Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2098 [1890].

[15]) Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 330 [1890].

Schmelzp. 108°; isomere Form, Schmelzp. 85° [1]. **d-Fructo-pentabenzoat** $C_6H_7O(C_7H_5O_2)_5$, Krystalle, Schmelzp. 79° [2]. Entsteht aus 1 T. Lävulose, 6 T. Benzoylchlorid und 48 T. 20proz. Natronlauge.

d-Fructose-mercaptale. Existieren nicht [3].

d-Fructose-monoformal (Monoformal-methylenfructosid). Darstellung s. bei Glucose [4]. Weiße Nadeln. Schmelzp. 92°. Sublimierbar. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -34,9°$ (c = 2).

Monomethylfructose. Tafeln. Schmelzp. 122—123°. Das Osazon schmilzt bei 142 bis 144° [5].

Tetramethylfructose $C_6H_8O_2(OCH_3)_4$. Entsteht aus Tetramethylfructosid mit verdünnter HCl [6]. Viereckige Tafeln. Schmelzp. 98—99° [5].

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Drehung} & [\alpha]_D^{20} = -18,1° \text{ (anfangs)} \\ \quad ,, & [\alpha]_D^{20} = -20,9° \text{ (konstant)}\end{array}\right\} \text{(c = 5,1405 in Wasser).}$$

Tetramethyl-α-fructose $C_6H_8O_2(OCH_3)_4$. Bildet sich aus dem Sirup der Tetramethylfructose [6]. Platten (aus Petroläther). Schmelzp. 98—99°. Löslich in Wasser und anderen Lösungsmitteln, schwer löslich in Petroläther. Reduziert stark.

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Drehung} & [\alpha]_D^{20} = -127,7° \text{ (anfangs)} \\ \quad ,, & [\alpha]_D^{20} = -121,3° \text{ (konstant)}\end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{(5proz. in Wasser). Die Drehung} \\ \text{in Alkohol ist } [\alpha]_D = -86,7° \text{ [5].}\end{array}$$

d-Fructose-chloral $C_8H_{15}Cl_3O_6$ [7], vielleicht gleich

```
               —— O ———— CH — CCl3
                          |
CH2OH — COH — CH — CH — COH — CH2OH
              \O/
```

Entsteht beim Erhitzen von Lävulose und Chloralhydrat 2 Stunden lang auf 80° bei Anwesenheit von etwas HCl; nachher destilliert man im Vakuum und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um. Lange Nadeln. Schmelzp. 228°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther.

d-Fructose-bromal. [7] Die Bromal- gleicht genau der Chloralverbindung (s. oben).

α-Fructose-di-aceton $C_{12}H_{20}O_6$. Fructose (1 T.) und Aceton (0,2 HCl enthaltend) (15 T.) werden 6 Stunden geschüttelt, dann wird mit Ag_2CO_3 neutralisiert, eingedampft, der Rückstand mit Äther ausgezogen. Das Filtrat wird mit Ligroin versetzt, der Sirup abfiltriert. Im Rückstand scheidet sich α-Fructose-di-Aceton aus [8]. Nadeln oder Säulen (aus Wasser). Schmelzp. 118—119°. Sublimiert bei 100°, Geschmack bitter. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -161,4°$ (c = 7,3). Reduziert nicht. Hydrolyse tritt durch Säuren, nicht aber durch Emulsin und Hefeinfusion ein. Mit Phenylhydrazin erhält man keine Verbindung mehr.

β-Fructose-di-aceton $C_{12}H_{20}O_6$ [8]. Prismatische Krystalle. Schmelzp. 97°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -33,7°$. Reduziert nicht.

d-Fructose-dibenzal. Sirup. Drehung schwach links [9].

d-Fructose-cyanhydrin $C_7H_{13}O_6N$ s. bei Fructosecarbonsäure.

---

[1] Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 389 [1889].

[2] Panormoff, Chem. Centralbl. **1891**, II, 853; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **1891**, 375.

[3] Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 674 [1894]. — Lawrence, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 548 [1896].

[4] Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 159 [1903].

[5] Purdie u. Irvine, Proc. Chem. Soc. **19**, 192 [1899]; Biochem. Zeitschr. **22**, 369 [1909].

[6] Purdie u. Paul, Proc. Chem. Soc. **23**, 33 [1907]; Journ. Chem. Soc. **91**, 289 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, 1250.

[7] Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 1127 [1896]. — Bulletin de la Soc. chim. [3]. **15**. 626 [1896].

[8] Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1145 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 531 [1895]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **34**, 181 [1895].

[9] Van Ekenstein, Amst. Akad. **1903**, 658.

d-Fructosimin $C_6H_{13}NO_5$. Bildet sich aus Fructose und methyl-(äthyl)alkoholischem Ammoniak[1]).

d-Fructose-anilid $C_{12}H_{17}NO_5 = CH_2OH \cdot (CHOH)_3C = NC_6H_5 \cdot CH_2OH$. Darstellung s. bei Glucose[2]). Rechteckige Tafeln oder Nadeln. Schmelzp. 147°. Es ist löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -181,1°$ (p = 1,4362, Methylalkohol). Das Anilid reduziert etwas, mit Br entsteht Tribromanilin, mit HNO_3 Oxalsäure, mit Alkalien Milchsäure.

d-Fructose-guanidin $3\, C_6H_{12}O_6 \cdot 2\, CN_3H_5$. Bildet sich aus den alkoholischen Lösungen der Komponenten[3]). Weiße, mikrokrystallinische Nadeln. Die Drehung zeigt einen Abfall bis zu einem Minimum.

d-Fructose-toluid.[2]) Entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen. Krystalle sind noch nicht dargestellt.

d-Fructose-ketazin.[4])

$$\begin{array}{l} N = C\begin{cases} CH_2OH \\ (CHOH)_3 - CH_2OH \end{cases} \\ N = C\begin{cases} (CHOH)_3 - CH_2OH \\ CH_2OH \end{cases} \end{array}$$

Bildet sich aus methylalkoholischer Fructoselösung und Hydrazinhydrat. Gelbliches Pulver, hygroskopisch. Mit Säuren tritt Hydrolyse ein.

d-Fructosazin. Entsteht aus methylalkoholischer Fructoselösung mit NH_3. Weiße Blättchen. Schmelzp. 232,5°. Löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Essigsäure, Benzol, Aceton[5])[6]. Es ist als **Pyrazinderivat** erkannt.

d-Fructose-oxim $C_6H_{13}O_6N$. Bildet sich aus alkoholischer Hydroxylaminlösung und krystallisierter Fructose, unter öfterem Reiben beim Stehen über H_2SO_4[6]). Weiße Krystalle. Schmelzp. 118°. Die Drehung ist links. Es reduziert Ag-Lösung (Spiegelbildung), s. auch bei Glucose-Oxim, dem es gleicht.

d-Fructose-phenylhydrazon $CH_2OH—(CHOH)_3—C(NH_2C_6H_5)CH_2OH$. Entsteht aus den Komponenten schon in der Kälte. Weiße Nadeln. Löslich in Wasser, heißem Alkohol. Die Drehung ist links. Mit Benzaldehyd tritt Zerlegung[7]) in die Komponenten ein.

d-Fructose-p-nitrophenylhydrazon $C_6H_{12}O_5N_2H \cdot C_6H_4NO_2$. Bildet sich aus den Komponenten[8]). Gelbe Krystalle. Schmelzp. 176°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +16°$ (Pyridin + Methylalkohol).

d-Fructose-o-nitrophenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_7N_3$. Ziegelrotes Pulver (Methylalkohol). Schmelzp. 155—156°. Löslich in Methylalkohol[9]).

d-Fructose-p-dinitrodibenzylhydrazon.[8]) Gelbe Nadeln. Schmelzp. 112°.

d-Fructose-β-naphthylhydrazon. Bildet sich aus den Komponenten[10]). Gelbliche Nadeln. Schmelzp. 162°. Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton. Soll in 2 Formen vorkommen, von denen die eine in Alkohol schwer, die andere leichter löslich ist.

---

[1]) Franchimont u. Lobry de Bruyn, Chem. Centralbl. **1894**, 376. — Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 134 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3082 [1895]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 72 [1899]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 730 [1899].

[2]) Sorokin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 513 [1886], **20**, 783 [1887]; Journ. f. prakt. Chemie [2], **37**, 291 [1888]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **1877**, 377. — Miller u. Plöchl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1281 [1894]. — Strauß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1287 [1894].

[3]) Morrell u. Bellais, Proc. Chem. Soc. **23**, 80 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 43.

[4]) Davidis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2308 [1896].

[5]) Stolte, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 19 [1907]; Biochem. Zeitschr. **12**, 499 [1908].

[6]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 995 [1891]. — Reschbiet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2673 [1887].

[7]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [2] **37**, 392 [1882]; Bulletin de l'Assoc. des chimistes **19**, 1512 [1902].

[8]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 434 [1902]. — Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3665 [1908].

[9]) Reclaire, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3665 [1908].

[10]) Hilger u. Rothenfusser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4444 [1902]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3084 [1902].

d-Fructose-methylphenylhydrazon. 3,6 g Fructose werden mit 10 ccm H_2O + 2,5 g Hydrazin + Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt, sodann wird im Vakuum über H_2SO_4 eingeengt[1]). Prismen (Alkohol), Schmelzp. 116—120°, Zersetzung.

d-Fructose-phenylosazon. Identisch mit d-Glucose-phenylosazon[2]).

d-Fructose-methylphenylosazon $C_{20}H_{26}N_4O_4$.

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_3-C = [N-N\begin{smallmatrix}CH_3\\C_6H_5\end{smallmatrix}]CH = [N-N\begin{smallmatrix}CH_3\\C_6H_5\end{smallmatrix}]$$

1,8 g Fructose wird in 10 ccm H_2O + 4 g Methylphenyl-hydrazin + Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt, dann fügt man 4 ccm Essigsäure (50%) hinzu und erwärmt 5—10 Minuten auf dem Wasserbade[3]). Gelbrote Nadeln (Alkohol, Benzol), Schmelzp. 159°. Hellgelbe Nadeln (Chloroform + Ligroin), Schmelzp. 158—160°. Löslich in Pyridin, etwas löslich in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$, C_6H_6, Essigester, wenig löslich in Wasser, Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +1° 40'$ (0,2 g in Pyridin-Alkohol). Mit HCl erfolgt Hydrolyse.

d-Fructose-p-nitrophenylosazon $C_{18}H_{20}O_8N_6$. Identisch mit d-Glucose-p-nitrophenylosazon[4]).

d-Fructose-benzylphenylosazon $C_{32}H_{34}N_4O_4$. Entsteht aus den Komponenten[5]). Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 190°. Löslich in heißem Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol, Pyridin, wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -1° 32'$ (0,2 g Pyridin-Alkohol). Soll aus reinem Benzylphenylhydrazin nicht entstehen, sondern nur aus phenylhydrazinhaltigem. Der Niederschlag soll nach Ofner Phenylbenzyl-glucosazon $C_{25}H_{28}O_4N_4$ sein. Schmelzp. 190°[6]).

d-Fructose-diphenylosazon $C_{30}H_{30}N_4O_4$. Bildet sich aus den Komponenten. Anfangs ölig, dann gelbe Nadeln. Schmelzp. 167°.

Kalium-fructosat $C_6H_{11}KO_6$. Scheidet sich aus den absolut-alkoholischen Lösungen der Komponenten ab. Gelbliches Pulver, sehr hygroskopisch[7]).

Natrium-fructosat $C_6H_{11}NaO_6$. Bildet sich beim Vermischen von alkoholischer Fructoselösung + Natriumäthylat bei 50°[8]). Weiße Masse, sehr hygroskopisch. Zersetzt sich sehr rasch.

Calcium-fructosate. a) $C_6H_{12}O_6 \cdot 3\,CaO$ oder $C_6H_9(CaOH)_3O_6$. 6proz. Invertzuckerlösungen werden mit $Ca(OH)_2$ bei 20—25° erkalten gelassen, dann wird schnell filtriert und auf 0° abgekühlt. Weiße Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, durch heißes Wasser zersetzlich[9]). Mit Oxalsäure tritt Rückbildung von Fructose ein.

b) $C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2 + 2\,H_2O$; $C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2 + 5\,H_2O$ usw.[10]). Ein Gemisch dieser Verbindungen erhält man, wenn man zu (eiskalter) Fructoselösung (3%) frisch bereitetes Kalkhydrat fügt und eisgekühlt filtriert. Nadeln und Tafeln. Beim Trocknen tritt Wasserverlust ein, z. B. $C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2 + 2\,H_2O = C_6H_{12}O_6 \cdot 2\,CaO$. In kaltem Wasser ist es löslich, mit der Zeit zersetzlich, besonders in der Wärme.

c) $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$[11]). Vielleicht: $CH_2OH \cdot C \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$ (mit O/O an C über Ca verbrückt) oder $CH_2 \cdot C \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$ (mit O an CH_2 und O—Ca(OH) an C). Entsteht beim Kochen von Invertzucker mit Kalk.

[1]) Ofner, Monatshefte f. Chemie **26**, 1165 [1905].

[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 579 [1884]; **20**, 821 [1887]; **22**, 87 [1889]; **29**, 2118 [1896].

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 87 [1889]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 967, 959 [1902]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **52**, 237 [1902].

[4]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 434 [1901].

[5]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 959 [1902].

[6]) Ofner, Monatshefte f. Chemie **25**, 1153 [1904].

[7]) Dafert, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 574 [1884].

[8]) Hönig u. Rosenfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 45 [1879]. — Madsen, Chem.-Ztg. **24**, 345 [1900]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **36**, 290 [1903].

[9]) Dubrunfaut, Annales de Chim. et de Phys. [3] **21**, 169 [1846]. Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **29**, 51 [1849]; **42**, 901 [1856]; **69**, 1366 [1869]. — Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **30**, 226 [1880]; **37**, 796 [1887]. — Péligot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **90**, 153 [1880].

[10]) Herzfeld u. Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **36**, 108 [1886]. — Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 796 [1887]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 295 [1888].

[11]) Maquenne, Les sucres. **1900**, 424

Blei-fructosate $C_6H_{12}O_6 \cdot 2\,(PbOH)_2$. Reines Bleioxydhydrat + Fructoselösung (40%) wird nach 12 Stunden mit 1 Vol. abs. Alkohol versetzt[1]). Sofort nach der Fällung ist es dunkelgelb und in Bleiessig löslich, nach dem Trocknen braun und in Bleiessig unlöslich. Bei 150° hat es die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5PbO$. Drehung rechts (in NaOH). Die Verbindung reduziert.

Über andere Bleiverbindungen von zum Teil unbekannter Zusammensetzung s. Anm. [2]).

Wismut-fructosat.[3]) Mit Wismutnitrat gibt Fructose Lösungen, die beim Erwärmen Feuer fangen. Mit abs. Alkohol tritt eine Fällung ein. Gelbliche Masse. Löslich in heißem Wasser. Drehung links. Das Fructosat reduziert und ist explosiv.

Verbindungen der Fructose mit Salzen.[4]) Es sind folgende Doppelverbindungen bekannt:

$C_6H_{12}O_6 \cdot CaCl_2 + 2\,H_2O$
$C_6H_{12}O_6 \cdot CaBr_2 + 4\,H_2O$
$C_6H_{12}O_6 \cdot CaJ_2 + 2\,H_2O$
$C_6H_{12}Cl_6 \cdot SrCl_2 + 3\,H_2O$
$C_6H_{12}Cl_6 \cdot SrBr_2 + 3\,H_2O$
$C_6H_{12}O_6 \cdot SrJ_2 + 4\,H_2O$
$C_6H_{12}O_6 \cdot BaJ_2 + 2\,H_2O$

} Aus den Komponenten. Weiße Krystalle. Löslich in H_2O, Alkohol, unlöslich in Äther.

$C_6H_{12}O_6 \cdot 2\,PbCl_2$. Hellbraune Masse. Reduziert[3]).

$C_6H_{12}O_6 \cdot 2\,Pb(NO_3)_2$. Explosiv[3]).

Verbindungen zwischen Fructose und Glucose.[5]) Aus altem Invertzucker (30 Jahre) wurden isoliert:

$C_6H_{12}O_6$ (Fructose) + 5 $C_6H_{12}O_6$ (Glucose) + 6 H_2O. Weiße Nadeln. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +32{,}2°$ (wasserfrei). Die Verbindung vergärt, reduziert und wird durch H_2O zersetzt.

$C_6H_{12}O_6$ (Fructose) + 3 $C_6H_{12}O_6$ (Glucose). Weiße Prismen. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +15°$.

l-Fructose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

```
       CH2OH
       |
       C=O
       |
   H—C—OH
       |
  OH—C—H
       |
  OH—C—H
       |
       CH2OH
```

Vorkommen: Ein Vorkommen in der Natur ist bis jetzt nicht bekannt.

---

1) Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 780 [1887].

2) Kaßner, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **35**, 173 [1895]. — Gill, Amer. Chem. Journ. 167 [1871]. — Edson, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 1037 [1890]. — Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **14**, 28, 141 [1897]; La Sucrerie Belg. **25**, 536. — Rocques, Chem. Centralbl. **1900**, II, 69. — Prinsen-Geerlings, Chem.-Ztg. **21**, 150 [1897]. — Svoboda, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 107 [1886]. — Stern u. Fränkel, Zeitschr. f. angew. Chemie **1893**, 579. — Stern u. Hirsch, Zeitschr. f. angew. Chemie **1894**, 117. — Borntraeger, Zeitschr. f. angew. Chemie **1894**, 521.

3) Herzfeld u. Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **36**, 108 [1886]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 390 [1886]. — Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 796 [1887]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 295 [1888].

4) Tollens u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1277 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 521 [1900].

5) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 533 [1886]; Annales de Chim. et de Phys. **6**, 19, 500 [1890]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 916 [1887]. — Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 796 [1887]. — Wichmann, The Sugar Cane **19**, 408. — Dierssen, Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 128.

Darstellung: [1]) Wird erstens durch Reduktion des l-Glucosons (aus l-Glucosazon), zweitens durch Vergärung der d, l-Fructose (nur d-Fructose vergärt) erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Identisch mit denen der l-Fructose.

Derivate: l-Fructose-osazon identisch mit dem der l-Glucose.

d, l-Fructose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

Vorkommen: Die d, l-Fructose ist in der Natur nicht nachgewiesen.

Darstellung: Die d, l-Fructose wurde zuerst als α-Acrose beschrieben [2]), die aus Acroleindibromid + $Ba(OH)_2$ entsteht:

$$(C_3H_4Br_2O)_2 + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,BaBr_2 + C_6H_{12}O_6.$$

50 g Acrolein-Dibromid läßt man in eine Lösung von 75 g $Ba(OH)_2$ + 1250 ccm H_2O (Eis gekühlt!) tropfen. 8 derartige Portionen werden vereinigt, sodann säuert man mit H_2SO_4 an, fällt Ba mit Na_2SO_4, neutralisiert und engt die filtrierte Lösung ein, versetzt nun mit Phenylhydrazin und saugt das Gemisch der Osazone von α- und β-Acrose ab. β-Acrose ist in Äther löslich, α-Acrose nicht. Daß α-Acrosazon ist identisch mit d, l-Glucosazon. Mit HCl wird dieses übergeführt in d, l-Glucoson und dieses durch Zn und Essigsäure reduziert zu d, l-Isoglucosamin, welches mit HNO_2 d, l-Fructose liefert [3]). — Bleibt Rohglycerose mit 1 proz. NaOH bei 0° mehrere Tage stehen (Reduktion erst beim Kochen) und wird dann mit Phenylhydrazin behandelt, so resultiert hierbei auch ein Gemisch von α- und β-Acrose [4]). Ferner entsteht d, l-Fructose durch Kondensation von Formaldehyd (mit alkalischer, bleioxydhaltiger $MgSO_4$-Lösung usw.) [5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißer Sirup. Löslich in Wasser, Alkohol. d, l-Fructose reduziert und vergärt zur Hälfte (nur die d-Komponente). Mit Na-Amalgam entsteht d, l-Mannit (s. diesen).

Derivate: **d, l-Fructose-phenylglucosazon.** [6]) Bildet sich beim Kochen der Komponenten.

d, l-Fructose-methylphenylosazon $C_{20}H_{26}N_4O_4$. Gelbe, rotstichige Nadeln. Schmelzp. 158° [7]).

d-Sorbinose (d-Sorbose).

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
        CH2OH
          |
          C=O
          |
    OH—C—H
          |
     H—C—OH
          |
    OH—C—H
          |
        CH2OH
```

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 373, 2618, 3889 [1890]; **24**, 2683 [1891].

[2]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566 [1887]; **22**, 97 [1889].

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 386 [1890].

[4]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566, 3384 [1887]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2128 [1890]. — Wohl u. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3095, 3099 [1900]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2626 [1902]. — Loew, Chem.-Ztg. **23**, 566 [1898].

[5]) Loew, Chem.-Ztg. **13**, 285 [1889]; **21**, 719 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 470 [1889]; Landw. Versuchsstationen **41**, 131 [1891]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 174 [1892]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 988 [1888]; **22**, 359 [1889]; **23**, 386, 2127 [1890]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2630 [1902].

[6]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 988 [1888]; **22**, 359 [1889]; **23**, 386, 2127 [1890].

[7]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2631 [1902].

Vorkommen: Im Vogelbeersaft (wahrscheinlich als Sorbit, der durch Oxydation in Sorbinose übergeht)[1].

Bildung: Man erhält d-Sorbinose durch Umlagerung mittels Alkali aus d-Gulose, d-Idose, l-Galaktose[2].

Darstellung: Aus Vogelbeersaft. Der eingeengte Saft (spez. Gew. 1,05—1,06) wird stehen gelassen und der Selbstgärung überlassen; man impft dann mit Bacterium xylinum (bei 30°); dann wird die Flüssigkeit mit Bleiacetat geklärt, das Pb mit H_2SO_4 gefällt und das Filtrat im Vakuum konzentriert[3]. — Ferner erhält man diesen Zucker durch Vergärung von reinem Mannit mit Bacterium xylinum[4].

Bestimmung der d-Sorbinose: a) Qualitativ: d-Sorbinose reduziert schon in der Kälte[5]. Sie gibt Farbenreaktionen wie Fructose[5], namentlich die Seliwanoffsche Probe. 1 g Sorbinose liefert 0,82 g Osazon[5]. Sorbose + Naphthoresorcin + HCl gibt eine purpurrote Färbung, die mit Alkohol gelbbraun wird[6].

b) Quantitativ: Quantitativ bestimmt man d-Sorbinose gewichtsanalytisch durch Wägen des abgeschiedenen Kupferoxyduls[7].

Physiologische Eigenschaften: Sorbinose wird nur schwer vom Körper verarbeitet. Von 3 g, die eingeführt wurden, fanden sich 0,5 g im Harn wieder[8]. Auch bei Einspritzungen wird etwa $^1/_3$ wieder im Harn ausgeschieden[9].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombische Krystalle. Schmelzp. 154°[10]. Spez. Gew. 1,654. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol[2]. — Die Verbrennungwärme ist[11]: bei konstantem Volumen für 1 g 3714,5 cal., bei konstantem Volumen für 1 g-Mol. 668,6 Cal.; bei konstantem Druck für 1 g-Mol. 668,6 Cal. Die Bildungswärme ist[11]: 309,4 Cal. — Die Drehung beträgt[12]: $[\alpha]_D^{20} = -(42,65 + 0,047\,p + 0,00007\,p^2 - [t - 20] \cdot 0,02)$[13] ($p$ = Konzentration, t = Temperatur), für gewöhnliche Temperatur ist die Drehung $[\alpha]_D^{20} = -47,829°$ (für c = 100). — Die Drehung in Alkohol[14] (85 proz., gesättigte Lösung von Sorbinose) ist $[\alpha]_D^{13} = +41,8°$. — Bei 157° resp. 180° wird die Bildung einer dunkelroten, amorphen Masse (Pyrosorbin?) beobachtet, die unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, löslich in Alkali ist. — Reduktion[15]: Mit Na-Amalgam entsteht d-Sorbit und d-Idit. — Oxydation: Cl sowie Ag_2O ergeben Glykolsäure[16]. Brom und

[1]) Pelouze, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **34**, 377 [1852]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **35**, 222 [1852]. — Freund, Monatshefte f. Chemie **11**, 560 [1890]. — Byschl, Journ. f. prakt. Chemie [1] **62**, 504 [1854]. — Bertrand, Chem.-Ztg. **22**, 203 [1898]. — Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 345 [1894]. — Delffs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 799 [1871]; Chem. News **24**, 75 [1871]. — Boussingault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **74**, 939 [1872]; Annales de Chim. et de Phys. [4] **26**, 376 [1872]. — Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 147, 354 [1889]; **109**, 676 [1889]; **114**, 486 [1892]. — Meunier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 148 [1889]. — Tollens u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1285 [1900].

[2]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 1 [1900].

[3]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 900 [1896]; Bulletin de l'Assoc. des chimistes **17**, 385 [1900]. — Matrot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 874 [1897].

[4]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 3 [1900].

[5]) Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 895 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1285 [1900]. — Rosin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 555. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 799 [1891].

[6]) Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1783 [1908].

[7]) Tollens u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1292 [1900].

[8]) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **29**, 484 [1892]; Ergebnisse d. Physiol. **1**, 897 [1902].

[9]) Voit, Archiv f. klin. Medizin **58**, 535 [1897].

[10]) Councler, Chem.-Ztg. **20**, 586 [1896]. — Tollens u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1289 [1900].

[11]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

[12]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **35**, 232 [1852]. — Wehmer u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 314 [1888].

[13]) Tollens u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1289 [1900].

[14]) Adriani, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 184 [1900].

[15]) Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 51 [1890]. — Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 702 [1898]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 1 [1900]. — Freund, Monatshefte f. Chemie **11**, 571 [1890]. — Meunier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 148 [1889].

[16]) Hlasiwetz u. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 129 [1870].

Jod wirken nicht ein[1]. HNO_3[2]) oxydiert zu d-Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure und Aposorbinsäure $C_5H_8O_7$ (s. diese). — Säuren[3]): Konz. Säuren verkohlen vollständig; verdünnte Säuren liefern Lävulinsäure, Furol, Oxymethylfurol; mit Jodwasserstoffsäure entsteht Mannit. — Alkalien[4]): Konz. Alkalien rufen Zersetzung unter Gelbfärbung hervor; verdünnte Alkalien bewirken teilweise Umlagerung in l-Galaktose, d-Gulose und d-Idose[4]). — Sorbinose reduziert Fehlingsche Lösung, wenn auch langsam[5]).

Gärung:[6]) Gewöhnliche Hefe vergärt Sorbinose nicht, auch gegen Schimmel- und Spaltpilze ist Sorbinose beständig.

Derivate: **d-Sorbinose-nitrat.** Es ist unbeständig und verwandelt sich in Sorbinosantrinitrat[7]).

d-Sorbinose-monoformal (Monoformal-methylensorbosid).[8]) Weiße Nadeln. Schmelzpunkt 54°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -25°$ (c = 2).

d-Sorbinose-dibenzal. Sirup. Drehung schwach links[9]).

d-Sorbinosimin $C_6H_{13}NO_5$. Mikrokrystalle. Sehr unbeständig. Zersetzt sich unter Abspaltung von NH_3[10]).

d-Sorbinose-phenylhydrazon. Bildet sich aus den Komponenten[11]). Krystalle. Drehung links.

d-Sorbinose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Entsteht aus den Komponenten beim Erwärmen von Sorbinose (1 T.) + salzsaurem Phenylhydrazin (3 T.), Natriumacetat (5 T.) + Wasser (10 T.)[12]). Gelbe Nadeln. Schmelzp. 164°. Löslich in warmem Alkohol, Aceton, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -0° 15'$ (Pyridin-Alkohol)[13]). $[\alpha]_D = -6°$ (c = 0,4) (Methylalkohol, Lobry de Bruyn). Das Osazon reduziert. Mit starker HCl entsteht Sorbinoson.

d-Sorbinose-bromphenylosazon. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 181°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Drehung rechts[14]).

d-Sorbinose-methylphenylosazon $C_{20}H_{26}N_4O_4$[15]). Gelbrotes Öl. Löslich in Alkohol; wird auch bei sehr tiefen Temperaturen nicht fest.

d-Sorbinose-cyanhydrin. Sehr zersetzlich[16]).

1) Kiliani u. Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3276 [1888]. — Romyn, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 350.

2) Dessaigens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 242. — Scheibler u. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3276 [1888].

3) Fenton u. Gostling, Journ. Chem. Soc. **73**, 556 [1898]. — Tollens u. Wehmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 708 [1886]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 442 [1888]. — Wehmer, Chem. Centralbl. **1887**, 476. — Tollens, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **19**, 159 [1887]. — Düll, Chem.-Ztg. **19**, 216 [1895]. — Kiliani u. Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3280 [1888]. — Kiermayer, Chem.-Ztg. **19**, 1003 [1895]. — Tollens u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1289 [1900].

4) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 1 [1900].

5) Habermann u. Hönig, Monatshefte f. Chemie **5**, 208 [1884].

6) Stone u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 265 [1888]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1162 [1888]. — Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031 [1894]. — Bokorny, Archiv f. d. ges. Physiol. **66**, 427. — Proskauer, Chem. Centralbl. **1897**, 329. — Sitnikoff u. Rommel, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **18**, 1049 [1901].

7) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

8) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 159 [1903].

9) Van Ekenstein, Amst. Akad. **1903**, 658.

10) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 81 [1896]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 674 [1896].

11) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 392 [1902].

12) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 579 [1884]; **19**, 1920 [1886]; **21**, 2631 [1888]; **22**, 87 [1889]. — Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 821, 2566 [1887]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 1 [1900].

13) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3384 [1899]. — Lobry de Bruyn s. o.

14) Neuberg u. Heymann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 201 [1902].

15) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 964 [1902].

16) Scheibler u. Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3276 [1888].

l-Sorbinose.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ C=O \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Vorkommen: Ist in der Natur nicht aufgefunden worden.

Darstellung: l-Sorbinose entsteht aus d-Galaktose durch Umlagerung mit KOH (3%) bei 70°. In den Mutterlaugen der auskristallisierten Galaktose ist die l-Sorbinose enthalten, die man nach Vergärung der Galaktose und Behandlung mit Methylalkohol und Aceton gewinnt. Daneben entsteht auch d-Tagatose (s. diese). Zur Trennung von derselben behandelt man das Gemisch mit Methylalkohol + 2 T. Anilin, wobei nur l-Sorbinose auskrystallisiert[1]). — Aus den Umlagerungsprodukten der l-Gulose und der l-Idose wurde l-Sorbinose erhalten[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombische Krystalle. Schmelzp. 154—156°. Geschmack süß. Spez. Gew. 1,612 bei 17°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{17} = +42.3$ (c = 1). Umlagerung findet nicht statt. Die Reduktion mit Na-Amalgam ergibt l-Idit und l-Sorbit (s. diese). Säuren vernichten die l-Sorbinose, Alkalien bewirken Umlagerung zu d-Galaktose, l-Idose, l-Gulose[3]). Vergärung tritt mit Hefe nicht ein.

Derivate: **l-Sorbinose-phenylosazon.** Identisch mit l-Idosazon (s. dieses).

d, l-Sorbinose.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

Vorkommen: d, l-Sorbinose ist in der Natur nicht nachgewiesen.

Darstellung: d, l-Sorbinose entsteht beim Vermischen aus gleichen Teilen der d- und l-Komponente[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystalle. Schmelzp. 154°. Spez. Gew. 1,638 (17°). Es ist eine racemische Verbindung[5]).

Glutose.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

Vorkommen: In der Natur ist die Glutose noch nicht aufgefunden worden.

Darstellung: Bei der Einwirkung verdünnter Alkalien auf d-Glucose, d-Mannose, d-Fructose entsteht Glutose in Mengen von 1%. — Durch langes Erwärmen einer Fructoselösung (8 proz.) am Rückflußkühler wird sie auch erhalten. Gute Ausbeuten sind zu erzielen durch

---

[1]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 262 [1897]; **19**, 1 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **47**, 1026 [1897]; **50**, 513 [1900].
[2]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1908**, 1.
[3]) Lindner, Chem. Centralbl. **1901**, 55, 404.
[4]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 1 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 513 [1900].
[5]) Adriani, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 185 [1900].

Erwärmen einer Glucose- oder Fructoselösung (20 proz.) mit feuchtem Bleihydroxyd (10% des Zuckers) auf 70—100° (3 Stunden), Ausfällen des Bleis mit Alkohol, sodann durch weitere Behandlung mit alkoholischer Weinsäurelösung; der Rest des unveränderten Zuckers wird vergoren, aus dem Rückstand wird dann die Glutose gewonnen[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe gelbe Masse. Löslich in Wasser, Drehung ist nicht vorhanden. Mit Säuren tritt Zerstörung ein. Alkalien erzeugen Säuren. Gärung ist nicht vorhanden. Glutose reduziert und gibt die Seliwanoffsche Reaktion.

Derivate: Glutose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Nadeln. Schmelzp. 165°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +6°$ (c = 0,5, Methylalkohol).

d-Tagatose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

```
        CH2OH
          |
         C=O
          |
   OH — C — H
          |
   OH — C — H
          |
    H — C — OH
          |
        CH2OH
```

Vorkommen: Konnte bis jetzt nicht in der Natur aufgefunden werden.

Darstellung: d-Tagatose entsteht durch Einwirkung von Alkalien aus d-Galaktose und findet sich in den Mutterlaugen der zugleich gebildeten l-Sorbinose (s. diese)[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystalle. Schmelzp. 124°. Geschmack süß. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +1°$ (c = 1) bei 22°, $[\alpha]_D = -2,6°$ (c = 1) bei 60°. Bei der Reduktion erzielt man Dulcit und d-Talit, bei der Oxydation mit HNO_3 l-Weinsäure. Säuren zersetzen, verdünnte Alkalien bewirken Umlagerung zu d-Galaktose und l-Sorbinose. Gärung findet nicht statt. Reduktion ist vorhanden.

Derivate: d-Tagatose-phenylosazon. Identisch mit d-Galaktose-phenylosazon.

l-Tagatose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

```
        CH2OH
          |
         C=O
          |
    H — C — OH
          |
    H — C — OH
          |
   OH — C — H
          |
        CH2OH
```

Vorkommen: Ist ebensowenig in der Natur wie die d-Komponente gefunden.

Darstellung: Entsteht durch Einwirkung von Alkalien aus d-Sorbinose (neben l-Galaktose, d-Gulose und d-Idose)[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Noch nicht näher untersucht.

Derivate: l-Tagatose-phenylosazon. Identisch mit dem Osazon der l-Galaktose.

---

[1]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 62, 282 [18927]; **18**, 72 [1898]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **47**, 1026 [1897].

d, l-Tagatose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

Vorkommen: d, l-Tagatose wurde bis jetzt in der Natur nicht aufgefunden. d, l-Tagatose findet sich wahrscheinlich neben d, l-Galaktose unter den auf verschiedene Art erhältlichen Oxydationsprodukten des Dulcits[1]) [2]) [3]) [4]) [5]) [6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Zucker selbst ist noch nicht rein dargestellt worden.

Derivate: d, l-Tagatose-methylphenylosazon $C_{20}H_{26}N_4O_4$. Nadeln. Schmelzp. 148 bis 150° (Wasser mit wenig Pyridin). Löslich in organischen Lösungsmitteln[4]).

Galtose.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

Vorkommen: Galtose ist eine Zuckerart, die bis jetzt in der Natur nicht aufgefunden worden ist.

Bildung und Darstellung:[7]) Galtose entsteht bei der Umlagerung durch Alkalien bei der Einwirkung auf d-Galaktose (l-Sorbinose und die d-Tagatose krystallisieren leichter, Galtose bleibt in der Mutterlauge). Ferner wird sie erhalten durch Einwirkung von Bleihydroxyd auf d-Galaktose. Der Rest der Galaktose wird vergoren, die d-Talose (zum größten Teil) mit Naphthylhydrazin ausgefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, der im Vakuum fest wird. Geschmack süß. Drehung kaum vorhanden (in Wasser). Gärt nicht. Säuren wirken zerstörend unter Furolbildung (4—5%). Alkalien liefern Säuren. Reduktion ist vorhanden.

Derivate: Galtose-phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Krystalle. Schmelzp. 182°. Etwas löslich in Alkohol, Methylalkohol, wenig löslich in Wasser. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +19°$ (c = 0,5, Methylalkohol).

Chitose.

Mol.-Gewicht 162.

Zusammensetzung 44,44% C, 6,17% H, 49,39% O.

$$C_6H_{10}O_5.$$

```
          HO · CH—CH · OH
               |    |
HO · H2C · CH    CH · CHO
               \O/
```

Vorkommen: Chitose selbst wird in der Natur nicht gefunden. Sie entsteht aber sekundär aus dem Chitin, das als Bestandteil der Panzer von Insekten, sowie der Krebs- und Hummerschalen eine weitgehende Verbreitung hat[8]). Sie wird aus dem Chitin durch Säure abgespalten; auch

[1]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3390 [1887]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2629 [1902]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 564 [1902].

[2]) Carlet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **51**, 137 [1860].

[3]) Fudakowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1069 [1878].

[4]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2629 [1902].

[5]) Fenton u. Jackson, Journ. Chem. Soc. **75**, 1 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, 249.

[6]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1534 [1901].

[7]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 257, 262 [1897].

[8]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **47**, 227 [1858]. — Staedeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 21 [1859]. — Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 813 [1878]; **4**, 139 [1880]. — Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 384 [1881]. — Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 298 [1896]. — Fränkel u. Kelly, Monatshefte f. Chemie **23**, 123 [1902].

im Pflanzenreich begegnet man häufig dem Chitin, besonders in den verschiedenen Pilzarten[1]). Auch die Flechten enthalten Chitin, ebenso wie die verschiedenen Bakterien (Tuberkelbacillen[2]) Bac. xylinum[3]), Staphylococcus pyogenes aureus usw.).

Darstellung: Rein ist Chitose noch nicht dargestellt worden. Man gewinnt einen chitosehaltigen Sirup durch Behandeln von Glucosamin mit Calcium-, Natrium- oder Silbernitrit[4]). Auch mit Hilfe der Hydrazone konnte keine reine Chitose erhalten werden[5]). Ferner entsteht es aus dem Chitin mit KNO_2 [6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durch Oxydation der Chitose mit Brom erhält man Chitonsäure $C_6H_{12}O_7$ [4]). Durch Oxydation mit Salpetersäure gelangt man zur Isozuckersäure (s. diese)[7]). Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf d-Glucosaminsäure erhaltene Chitarsäure scheint ein Isomeres der Chitonsäure zu sein. Alle diese Derivate scheinen cyclischer Konstitution zu sein, d. h. sie leiten sich wahrscheinlich vom **Tetrahydrofuren** ab[4]) [5]) [8]).

Derivate: Chitose-tribenzoat $C_6H_9(C_7H_5O_3)_3O_6$. Entsteht beim Benzoylieren von Chitosesyrup. Nadeln. Schmelzp. 116°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Reduziert nicht[5]).

Chitose-oxim $C_6H_{12}O_5 : NOH$. Entsteht aus den Komponenten. Gibt mit ammoniakalischem Bleiessig eine Verbindung $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH + 3\,PbO$ [5]).

Chitose-hydrazone. Sie können aus den HCl-Glucosaminderivaten mit $AgNO_2$ nicht rein erhalten werden[8]).

Chitose-cyanhydrin. Entsteht aus Chitosesirup und Blausäure. Bei der Verseifung entsteht daraus Chitoheptonsäure[5]).

Hexosen unbekannter Konstitution.[9])

Chondroglucose $C_6H_{12}O_6$. Dieser Zucker soll aus Chondrin (aus Knorpelleim) durch Einwirkung verdünnter Säuren entstehen. Dieses Kohlenhydrat, dessen Natur nicht näher bekannt und dessen Vorkommen überhaupt in Frage gestellt werden muß, ergibt nur schwierig Krystalle, zeigt Linksdrehung, reduziert und vergärt teilweise. Eine Ca-Verbindung existiert nicht[10]).

Convallamarinzucker $C_6H_{12}O_6$. Bei der Hydrolyse des Maiglöckchenglucosides Convallamarin soll eine Hexose $C_6H_{12}O_6$ entstehen. Dieser Zucker bildet ein gut krystallisierendes Methylphenyl-hydrazon, Schmelzp. 188°. Auch das Benzylphenylhydrazon kann in Nadeln vom Schmelzp. 130° erhalten werden. Ein Diphenylhydrazon hat den Schmelzp. 185°, das in hellen Nadeln krystallisierende Osazon einen solchen von 155°[11]).

Eucalyn $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Ein derartiger Zucker, dessen Existenz von Scheibler und Mittelmeier[12]) bestritten wird, soll nach Berthelot[13]) aus dem Zucker Melitose entstehen. Dieser zerfällt in siedendem Alkohol in Raffinose und Eucalyn. Die Melitose wird beim Extrahieren von Baumwollsamenkuchen mit 85proz. Alkohol erhalten. Mit Hefe vergärt die Melitose nur teilweise, wobei das Eucalyn unangegriffen bleibt. Eucalyn krystallisiert nicht und ist gärungsunfähig. Es reduziert Fehlingsche Lösung und wird vom kochenden Baryt-

[1]) Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 521; **21**, 134; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3113 [1893]; **28**, 167, 1374 [1894]. — Gilson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 821 [1894]. — Wisselingh, Chem.-Ztg. **22**, Rep. 128 [1898].

[2]) Ruppel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 218 [1899].

[3]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 542 [1899]; **35**, 702 [1902].

[4]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 241 [1883]. — Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 3787. — Fischer u. Leuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3787 [1902]. — Fischer u. Andreae, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2587 [1903].

[5]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4009 [1902].

[6]) Irvine, Journ. Chem. Soc. **95**, 564 [1908]; Chem. Centralbl. **1909** I, 1945.

[7]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 246 [1883]; **27**, 118 [1893]. — Tiemann u. Haamann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1257 [1885].

[8]) Neuberg u. Wolff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3842 [1901]; **35**, 4009 [1902].

[9]) Obige Zusammenstellung richtet sich im wesentlichen nach den ausführlichen Angaben in Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 975ff.

[10]) Boedeker u. de Bary, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 32.

[11]) Votoček u. Vondraček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **27**, 333.

[12]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1678, 3118 [1889].

[13]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **41**, 392 [1855]; **103**, 533 [1886]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **46**, 66 [1855].

wasser in gleichem Sinne wie Glucose verändert. Die Drehung ist ungefähr $[\alpha]_D = +50°$. — Scheibler und Mittelmeier halten diesen Zucker für Melibiose.

Leoscher Zucker (Harnzucker) Laiose $C_6H_{12}O_6$. Dieser Zucker, dessen Natur durchaus noch nicht geklärt ist, wurde neben Glucose im Harn von Diabetikern gefunden. Er bildet einen Sirup, der bei 100° eine amorphe Masse bildet. Die spezifische Drehung ist $[\alpha]_D = -26{,}07°$. Der Zucker gärt nicht, gibt mit methylalkoholischem Baryt einen Niederschlag, reduziert Fehlingsche Lösung, bildet nur eine ölige Phenylhydrazinverbindung. Der Geschmack ist nicht süß, sondern scharf und salzartig[1]). Ein von Landolph[2]) beschriebener Harnzucker soll nur d-Glucose sein[3]).

Hederose $C_6H_{12}O_6$. Dieser Zucker soll bei der Hydrolyse des im Efeu enthaltenen Glucosides Hedera entstehen.

$$\underset{\text{Hederin}}{C_{64}H_{104}O_{19}} = 2\,\underset{\text{Hederidin}}{C_{26}H_{40}O_4} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Hederose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Die Hederose bildet Nadeln vom Schmelzp. 155°, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und zeigt die Drehung $[\alpha]_D = +102{,}66°$ [4]).

Lokaose $C_6H_{12}O_6$. Der Farblack Indischgrün, der aus Rhamnusarten gewonnen wird, liefert bei der Hydrolyse die Lokaose in kleinen Nadeln. Der Zucker ist in Wasser und verdünntem Alkohol löslich, optisch inaktiv und reduziert schon in der Kälte Goldchlorid und Fehlingsche Lösung[5]).

Mucose. Unter dieser Bezeichnung sind verschiedene Zucker in der Literatur bekannt geworden. Aus dem Mucin erhielt Müller[6]) diesen Zucker, der nach ihm gärungsfähig ist und ein Osazon liefert. Einen ähnlichen Zucker, der jedoch nicht gärte, beschreibt Jasewitsch[7]), der ihn aus dem Mucin der Schleimhäute gewann und ihm die Formel $C_6H_{12}O_6$ zuschreibt. Sein Osazon hat den Schmelzp. 185°. Ein ähnliches, nicht gärungsfähiges Kohlenhydrat hat dann Lepierre[8]) in Händen gehabt, der es aus dem Mucin der Ovarialcysten darstellte. Der Schmelzpunkt war jedoch 164—165°. Auch bei der Hydrolyse von Paramucin soll Mucose entstehen[9]). Nach den Angaben von Neuberg und Orgler[10]) sind jedoch die obenerwähnten Zuckerarten nicht einheitlicher Natur.

Pakoeinzucker. Dieses Kohlenhydrat entsteht bei der Hydrolyse von Pakrein. Es bildet Platten, hat die spez. Drehung $[\alpha]_D = -17°$, reduziert. Das Osazon hat den Schmelzp. 188° [11]).

Quillajazucker. Dieser Zucker entsteht neben anderen Produkten bei der Hydrolyse der Quillajasäure. Er gärt nicht, bildet ein Phenylhydrazon vom Schmelzp. 176° [12]).

Saporubrose. Ein Zucker dieses Namens soll sich bei der Hydrolyse des Saporubrins bilden. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -23{,}67°$. Das Osazon hat den Schmelzp. 165—170° [13]).

Skimminose $C_6H_{12}O_6$. Ein solches Kohlenhydrat entsteht bei der Hydrolyse des Skimmins. Der Zucker hat Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +24{,}5°$ und bildet Krystalle[14]).

Solanose. Das Vorkommen dieser Zuckerart, die aus dem Glucosid Solanin der Kartoffeln erhalten wurde, ist sehr zweifelhaft[15]).

---

[1]) H. Leo, Virchows Archiv **107**, 99, 108 [1887]; Chem. Centralbl. **1887**, 193.

[2]) Landolph, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 118, 612 [1894]; **127**, 765 [1898].

[3]) Le Goff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 814 [1898]. — Patein u. Dufau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 375 [1899].

[4]) Hartsen, Arch. de Pharm. [3] **6**, 229. — Vernet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **92**, 360 [1881]. — Houdas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1463 [1899].

[5]) Kayser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3417 [1885].

[6]) Müller, 1896.

[7]) Jasewitsch, Chem. Centralbl. **1898**, II, 218.

[8]) Lepierre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1661 [1898].

[9]) Leather, Chem. Centralbl. **1900**, 45.

[10]) Neuberg u. Orgler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 407 [1902].

[11]) Van Dongen, Chem. Centralbl. **1903**, 1313.

[12]) Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2711 [1903].

[13]) Schulz, Chem. Centralbl. **1897**, 302.

[14]) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 441 [1884].

[15]) Zwenger u. Kind, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 129 [1863]. — Lieben, Chem.-Ztg. **13**, 781 [1889]. — Firbas, Monatshefte f. Chemie **10**, 534 [1889]. — Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **26**, 589. — Votoček u. Vondraček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **27**, 257, 333. — Davies, Chem. Centralbl. **1902**, II, 804. — Hilger u. Merkens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3204 [1903]. — Zeisel u. Wittmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3557 [1903].

Methylhexosen.

α-Rhamnohexose.

Mol.-Gewicht 194.
Zusammensetzung: 43,30% C, 7,22% H, 49,48% O.

$$C_7H_{14}O_6$$

```
   CHO
    |
 OHCH
    |
  HCOH
    |
  HCOH
    |
 OHCH
    |
   CH · OH
    |
   CH3
```

Vorkommen: Wird in der Natur nicht aufgefunden.

Darstellung: α-Rhamnohexose entsteht durch Reduktion aus α-Rhamnosecarbonsäure (Rhamnohexonsäure, s. diese) mit Na-Amalgam bei saurer Reaktion in eiskalter Lösung[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Säulen oder Tafeln[2]). Schmelzp. 180—181°. Geschmack süß. Löslich in warmem Methylalkohol, schwer löslich in Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -61,4°$ (p = 9,675) nach 12 Stunden. Der Zucker zeigt Multirotation. Er gärt nicht. Bei der Reduktion entsteht α-Rhamnohexit (s. diesen), $CH_3 \cdot (CHOH)_5 \cdot CH_2OH$. Bei der Oxydation bildet sich Schleimsäure unter Abspaltung von CH_3 [2]). α-Rhamnohexose reduziert Fehlingsche Lösung. Fermente wirken nicht ein.

Derivate: **α-Rhamnohexose-phenylhydrazon.** Leicht löslich in Wasser.

α-Rhamnohexose-phenylosazon $C_{19}H_{24}O_4N_2 = C_7H_{12}O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Bildet sich aus den Komponenten (auf dem Wasserbade). Gelbe Nadeln. Schmelzp. 200°. Löslich in Alkohol, nicht löslich in Wasser.

α-Rhamnohexose-nitril (α-Rhamnoheptonsäure-nitril) $CH_3 \cdot (CH_5OH)CN$ (s. diese).

β-Rhamnohexose.

Mol.-Gewicht 194.
Zusammensetzung: 43,30% C, 7,22% H, 49,48% O.

$$C_7H_{14}O_6.$$

```
   COH
    |
  HCOH
    |
  HCOH
    |
  HCOH
    |
 OHCH
    |
   CHOH
    |
   CH3
```

Vorkommen: Kommt wie ihre α-Komponente nicht in der Natur vor.

Darstellung: β-Rhamnohexose bildet sich aus β-Rhamnohexonsäurelacton (s. dieses) durch Reduktion mit Na-Amalgam in saurer Lösung[2]).

[1]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3104, 3827 [1890].
[2]) Fischer u. Morrell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 382 [1894]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 930 [1890].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Zucker selbst ist noch nicht rein erhalten worden. Bei der Oxydation liefert er l-Taloschleimsäure unter CH_3-Abspaltung.

Derivate: **β-Rhamnohexose-phenylosazon.** Gleicht der α-Verbindung. Schmelzp. 200°.

6. Heptosen.

Von den Heptosen ist bis jetzt keine in der Natur aufgefunden worden, alle sind sie auf künstlichem Wege aus den entsprechenden Säuren resp. deren Lactonen durch Reduktion mittels Na-Amalgam dargestellt worden. Nur einmal wird das Vorkommen einer Heptose von Rosenberger im Harn erwähnt[1]). Vielleicht identisch mit dem Leoschen Zucker (s. S. 377).

α-Glucoheptose.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_7H_{14}O_7.$$

```
       COH
        |
   H—C—OH
        |
   H—C—OH
        |
 OH—C—H
        |
   H—C—OH
        |
   H—C—OH
        |
      CH2OH
```

Darstellung: Die α-Glucoheptose wird durch Reduktion des α-Glucoheptonsäurelactons mit Na-Amalgam in saurer, eisgekühlter Lösung dargestellt. Zuerst werden 50 g Lacton + 500 g H_2O + 4 ccm verdünnte H_2SO_4 mit 250 g Na-Amalgam reduziert ($2^1/_2$%). Später muß ein neuer Zusatz von 250 g Amalgam unter steter Kühlung gemacht werden[2]). Bei der Hydrolyse von Zuckern der 13. Kohlenstoffreihe $C_{13}H_{24}O_{12}$ (s. bei Milchzuckercarbonsäurelacton, resp. Maltose-carbonsäurelacton) ist α-Glucoheptose auch erhalten worden.

Nachweis: Mit Orcin und Phloroglucin erhält man ähnliche Farben- und Spektralreaktionen wie bei den Pentosen[3]).

Physiologische Eigenschaften: Glucoheptose wird im Organismus, wenn auch nur schwer, verbrannt. Der Mensch kann 1 g vollkommen abbauen, während das Kaninchen von 5 g per os zugeführten 29%, subcutan zugeführten 44% ausscheidet. Intravenös wird nach 3 g die Hälfte unverändert ausgeschieden[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Trimetrische Tafeln[5]). a : b : c = 0,8040 : 1 : 1,7821. Schmelzp. 180—190° (Zersetzung). Geschmack schwach süß. Löslich in warmem Wasser, sehr wenig löslich in abs. Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -25°$ nach 15 Minuten (c = 10), $[\alpha]_D^{20} = -19,7°$ konstant (c = 10). Der Zucker reduziert, aber schwächer als die Hexosen. Die Verbrennungswärme beträgt 783,9 cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 359,2 cal.[6]). Bei der Reduktion entsteht α-Gluco-heptit $C_7H_{16}O_7$ (s. diesen). Mit verdünnten Säuren (beim Kochen) werden Furol und Humussubstanzen gebildet. Bei der Oxydation mit Brom bildet sich α-Glucoheptonsäure (resp. deren Lacton); mit HNO_3 erhält man α-Pentaoxy-pimelinsäure (s. diese). Glucoheptose reduziert Fehlingsche Lösung.

Gärung: Ist nicht vorhanden.

---

[1]) Rosenberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 202 [1906].

[2]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 64 [1892].

[3]) Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 568 [1902].

[4]) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **42**, 428 [1901]. — Rosenberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 202 [1906]. — Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 568 [1902].

[5]) Lindner, Chem. Centralbl. **1901**, 56.

[6]) Fogh, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 920 [1892].

Derivate: **α-Glucoheptose-hexanitrat** $C_7H_8O_{19}N_6 = C_7H_8(NO_2)_6O_7$. Entsteht beim direkten Nitrieren und wird aus Alkohol[1]) umkrystallisiert. Nadeln. Schmelzp. 100°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +104{,}8°$ (c = 3,4, Alkohol). Löslich in heißem Alkohol. Es reduziert Fehlingsche Lösung.

α-Glucoheptose-α-hexaacetat $C_{19}H_{26}O_{13} = C_7H_8(C_2H_3O)_6O_7$. Bildet sich aus α-Glucoheptose (3 g) + Essigsäureanhydrid (12 ccm) + etwas Chlorzink beim Kochen[2]). Krystalle. Schmelzp. 156°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$.

α-Glucoheptose-β-hexaacetat[2]) $C_{19}H_{26}O_{13}$. Entsteht aus einer Lösung von 1 T. Na-Acetat in 4 T. Essigsäureanhydrid unter Zufügung von 1 T. Glucoheptose. Nach viertelstündigem Kochen gießt man das Reaktionsgemisch in 10 T. Wasser. Nadeln. Schmelzp. 131°.

α-Glucoheptose-äthylmercaptal. Bildet sich durch Einwirken von Mercaptal auf α-Glucoheptose bei Anwesenheit von etwas Chlorzink[3]). Weiße Nadeln. Schmelzp. 152—154°. Löslich in warmem Wasser.

α-Glucoheptosimin. Ist noch nicht krystallisiert erhalten worden[4]).

α-Glucoheptose-phenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_7H_{14}O_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Scheidet sich aus den Komponenten nach 24 Stunden (in der Kälte) aus. Weiße Nadeln (Alkohol). Schmelzp. 170° (rasch erhitzt). Löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Äther.

α-Glucoheptose-bromphenylhydrazon $C_{13}H_{19}BrN_2O_6$. Schmelzp. 158°. Nicht löslich in Wasser, Alkohol.

α-Glucoheptose-methylphenylhydrazon $C_{14}H_2O_6N_2 = C_7H_{14}O_6N_2 < {CH_3 \atop C_6H_5}$. Bildet sich aus den Komponenten in der Wärme (in Alkohol). Feine Nadeln. Schmelzp. 150°. Optisch inaktiv[5]).

α-Glucoheptose-diphenylhydrazon $C_{19}H_{24}O_6N_2 = C_7H_{14}O_6 \cdot N_2(C_6H_5)_2$. Weiße Krystalle. Schmelzp. 140°. Unlöslich in Alkohol, Äther. Optisch inaktiv[5]).

α-Glucoheptose-phenylosazon $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_7H_{12}O_5(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Wird aus den Komponenten bei einem Überschuß von Phenylhydrazin-acetat gebildet[5]). Goldgelbe Nadeln. Schmelzp. 195° (rasch erhitzt, bei 190° Bräunung). Schwer löslich in Alkohol, noch schwerer löslich in Wasser, Äther. Die Drehung beträgt +0° 30′ (Pyridin-Alkohol, 0,15 g im 1 dcm-Rohr). Mit konz. HCl bildet sich α-Glucoheptoson. Über α- und β-Glucooctonsäuren s. diese.

β-Glucoheptose.

Mol.-Gewicht 210.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_7H_{14}O_7.$$

```
      COH
       |
 OH—C—H
       |
   H—C—OH
       |
 OH—C—H
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
     CH2OH
```

Darstellung: Bildet sich aus β-Glucoheptonsäurelacton in saurer Lösung bei der Reduktion mit Na-Amalgam[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Noch wenig untersucht, amorph. Bei der Oxydation bildet sich β-Pentoxy-Pimelinsäure (s. diese).

[1]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].
[2]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892].
[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1359 [1894].
[4]) Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 134 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3082 [1895].
[5]) Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 568 [1902].
[6]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 87 [1892]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 64 [1892].

Derivate: **β-Glucoheptose-phenylhydrazon** $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_7H_{14}O_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln (Alkohol). Schmelzp. 190—193° (rasch erhitzt). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

β-Glucoheptose-phenylosazon. Identisch mit der α-Verbindung.

d-Mannoheptose.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_7H_{14}O_7.$$

```
  CHO
   |
  CH · OH
   |
OHCH
   |
OHCH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
  CH2OH
```

Darstellung: d-Mannoheptose entsteht durch Reduktion des α-Mannoheptonsäurelactons in saurer Lösung mit Na-Amalgam. Die Reinigung des Zuckers erfolgt über das Hydrazon und nachfolgende Zerlegung mit rauchender HCl [1]). Auch bei der Oxydation des Perseits vermittels des Sorbosebacteriums bildet sich etwas d-Mannoheptose [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln. Schmelzp. 134°, Braunfärbung bei 190°. Geschmack süß. Löslich in Wasser, verdünntem Alkohol, ziemlich löslich in Methylalkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +85{,}05°$ (nach 10 Minuten). Die konstante Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +68{,}64°$. Mit Bleisubacetat wird der Zucker niedergeschlagen. Bei der Reduktion entsteht α-Mannoheptit (s. diesen) $C_7H_{16}O_7$ (Perseit).

Gärung: Nicht vorhanden. — Fermente wirken nicht ein.

Derivate: **d-Mannoheptose-phenylhydrazon** $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_7H_{14}O_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp. 197—200° (Zersetzung). Schwer löslich in Wasser.

d-Mannoheptose-phenylosazon $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_7H_{12}O_5 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 200° (rasch erhitzt). Drehung rechts in essigsaurer Lösung. Wenig löslich in Alkohol, noch weniger löslich in Wasser, Äther.

d-Manno-heptosecyanhydrin, s. bei d-Manno-octonsäure.

l-Mannoheptose.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_7H_{14}O_7.$$

```
  CHO
   |
  CH · OH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
OHCH
   |
OHCH
   |
  CH2OH
```

---

1) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 935 [1890]. — Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2226 [1890].

2) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 762 [1898]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 347 [1898].

Darstellung: Entsteht durch Reduktion des l-Mannoheptonsäurelactons mit Na-Amalgam [1].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Gärt nicht. Bei der Reduktion entsteht l-Mannoheptit $C_7H_{16}O_7$ (s. diesen).

Derivate: l-Mannoheptose-phenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_7H_{14}O_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 196° (Zersetzung). Löslich in heißem Wasser.

l-Mannoheptose-phenylosazon $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_7H_{12}O_5 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 203° (Gasentwicklung). Wenig löslich in Alkohol, noch weniger löslich in Äther, Wasser.

d, l-Mannoheptose.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_7H_{14}O_7.$$

Darstellung: Bildet sich beim Vermengen gleicher Teile der Komponenten [1].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Gärt nicht. Löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Bei der Reduktion entsteht d, l-Mannoheptit $C_7H_{16}O_7$ (s. diesen) [1].

Derivate: d, l-Mannoheptose-phenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Krystalle. Schmelzp. 175°.

d, l-Mannoheptose-phenylosazon $C_{19}H_{24}O_5N_4$. Krystalle. Schmelzp. 210°.

α-Galaheptose.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_7H_{14}O_7.$$

```
  CHO
   |
  CH · OH
   |
  HCOH
   |
 OHCH
   |
 OHCH
   |
  HCOH
   |
  CH2OH
```

Darstellung: d-Galaheptose wird erhalten aus dem α-Galaktosecarbonsäurelacton durch Reduktion mit Na-Amalgam. Die gebildeten Salze werden mit Alkohol ausgefällt. Die Reinigung des Zuckers geschieht über das Phenylhydrazon [2].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Geschmack süß. Drehung schwach links. Löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Gärt nicht. Bei der Reduktion bildet sich α-Galaheptit (s. diesen) $C_7H_{16}O_7$. Bei der Oxydation entstehen α-Galaheptonsäure (s. diese) und α-Galaheptondisäure (s. diese) [3].

Derivate: α-Galaheptose-phenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_6N_2$. Entsteht aus den Komponenten. Weiße Nadeln. Schmelzp. 200° (rasch erhitzt). Löslich in Wasser, Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +1,5°$ (in konz. HCl [1,119]; 0,206 g in 2 ccm HCl). Die Drehung nimmt rasch ab.

α-Galaheptose-phenylosazon. Bildet sich nach längerem Kochen aus den Komponenten. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 218° (rasch erhitzt). Etwas löslich in Alkohol.

α-Galaheptose-cyanhydrin $C_7H_{14}O_7 \cdot HCN$. Entsteht aus den Komponenten in eiskalter Lösung (10 g Galaheptose + 10 ccm H_2O + 2 ccm HCN + etwas NH_3). Nadeln. Schmelzp. 144—150°. Über α-Gala-octonsäure s. diese.

---

[1]) Smith, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 182 [1893].

[2]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 139 [1895]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **36**, 42 [1896]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 936 [1890].

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3198 [1894].

β-Galaheptose.

Mol.-Gewicht 210.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_7H_{14}O_7$.

```
      COH
       |
 HO · HC
       |
   H—C—OH
       |
  OH—C—H
       |
  OH—C—H
       |
   H—C—OH
       |
      CH2OH
```

Darstellung: Entsteht aus dem β-Galaheptonsäurelacton[1]) durch Reduktion mit Na-Amalgam.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große Prismen. Schmelzp. 190—194° (unter Zersetzung). Geschmack süß. Löslich in Wasser. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -22{,}5°$ (nach 10 Minuten) (c = 9,201), $[\alpha]_D^{20} = -54{,}5°$ (nach 24 Stunden). Bei der Oxydation entstehen β-Galaheptonsäure (s. diese) und β-Galaheptondisäure (s. diese).

Chitoheptose.

Mol.-Gewicht 210.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_7H_{14}O_7$.

Diese Zuckerart selbst ist noch nicht dargestellt worden, es ist nur Chitoheptonsäure bekannt[2]).

Keto-α-mannoheptose.

Mol.-Gewicht 210.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_7H_{14}O_7$.

Entsteht bei der Oxydationsgärung des α-Mannoheptits[3]).

Fructoheptose.

$C_7H_{14}O_7$.

Nicht genauer untersucht[4]).

Volemose.

Mol.-Gewicht 210.
Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_7H_{14}O_7$.

Vorkommen: Der zugehörige Alkohol Volemit $C_7H_{16}O_6$ ist in der Natur ziemlich verbreitet (s. diesen).

---

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3198 [1894]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **228**, 139 [1895]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **36**, 42 [1896].
[2]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4009 [1902].
[3]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 762 [1898].
[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 937 [1890]; **27**, 3193 [1894].

Darstellung: Volemose bildet sich bei der Oxydation des Volemits mit Br oder HNO_3 [1]. Durch Einwirkung des Sorbosebacteriums auf Volemit entsteht auch eine Volemose [2]) (wahrscheinlich eine Ketose).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Volemose selbst ist frei noch nicht dargestellt.

Derivate: Volemose-phenylosazon $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_7H_{12}O_5 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$ [1]) [2]). Man stellt das Osazon dar durch Oxydation des Volemits mit verdünnter HNO_3 oder mit Br + Na_2CO_3. Mit Phenylhydrazin (2 T.) und Na-Acetat (1 T.) nebst Essigsäure (2 T.) wird schließlich 1½ Stunde erwärmt. Gelbe Krystalle. Schmelzp. 196° (rasch erhitzt). 205—207° [2]). Löslich etwas in Alkohol, wenig löslich in Wasser.

Rhamnoheptose, Methylheptose.

Mol.-Gewicht 224.

Zusammensetzung: 42,86% C, 7,14% H, 50,00% O.

$C_8H_{16}O_7$.

```
    CHO
     |
    CHOH
     |
  OHCH
     |
   HCOH
     |
   HCOH
     |
  OHCH
     |
    CHOH
     |
    CH3
```

Darstellung: Rhamnoheptose bildet sich bei der Reduktion des α-Rhamnoheptonsäurelactons [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, der in der Kälte glasig wird, ohne zu krystallisieren. Geschmack süß. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +8,4°$ (c = 9,4) [3]).

Derivate: Rhamnoheptose-phenylhydrazon $C_{14}H_{22}O_6N_2 = C_8H_{16}O_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$ [3]). Entsteht aus den Komponenten schon in der Kälte. Zum Reinigen wird es aus heißem Wasser umkrystallisiert. Nadeln. Schmelzp. 200° (unter Zersetzung). Mit HCl tritt Hydrolyse ein.

Rhamnoheptose-phenylosazon $C_{20}H_{26}O_5N_4 = C_8H_{14}O_5 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$ [3]). Gelbe Nadeln. Schmelzp. gegen 200° (unter Zersetzung, Gasentwicklung). Wenig löslich in Wasser, Alkohol.

7. Octosen.

Vorkommen: Die Zucker der 8. Kohlenstoffreihe sind in der Natur bis jetzt nicht nachgewiesen.

α-Glucooctose.

Mol.-Gewicht 240.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_8H_{16}O_8$.

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1973 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 951 [1895].

[2]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 762 [1898]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 347 [1898].

[3]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3102 [1890].

```
      CHO
      |
      CH · OH
      |
    HCOH
      |
    HCOH
      |
   OHCH
      |
    HCOH
      |
    HCOH
      |
      CH2OH
```

Darstellung: α-Glucooctose bildet sich bei der Reduktion des α-Glucooctonsäurelactons mit Na-Amalgam[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln, die aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser erhältlich sind. Schmelzp. 93°. Über dem Vakuum getrocknet tritt Verlust (teilweise) des Wassers ein. Aus Alkohol erhält man Krystalle mit Krystallalkohol. Die Drehung des Hydrates ist $[\alpha]_D^{20} = -43,9°$ (c = 6,496), die Drehung des Anhydrides $[\alpha_D^{20}] = -50,5°$. Geschmack süß. Gärung fehlt. Bei der Reduktion bildet sich Glucooctit $C_8H_{18}O_8$ (s. diesen). Wenig löslich in Äthylalkohol, leichter löslich in Methylalkohol.

Derivate: **α-Glucooctose-phenylhydrazon** $C_{14}H_{22}O_7N_2 = C_8H_{16}O_7N_2H \cdot C_6H_5$. Scheidet sich aus den Komponenten in der Kälte ab. Nadeln und Prismen. Schmelzp. 190° (rasch erhitzt). Schwer löslich in Alkohol und Wasser. Mit Säuren tritt Hydrolyse ein.

α-Glucooctose-phenylosazon $C_{20}H_{26}O_6N_4 = C_8H_{14}O_6(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Krystalle. Schmelzp. 210—212° (rasch erhitzt). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol.

β-Glucooctose.

Mol.-Gewicht 240.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_8H_{16}O_8.$$

Bildet sich aus dem β-Glucooctonsäurelacton mit Na-Amalgam[1]). Näheres ist über diese Zuckerart nicht bekannt.

d-Mannooctose.

Mol.-Gewicht 240.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_8H_{16}O_8.$$

```
      COH
      |
      CH · OH
      |
      CH · OH
      |
   OHCH
      |
   OHCH
      |
    HCOH
      |
    HCOH
      |
      CH2OH
```

Darstellung: Man erhält diesen Zucker durch Reduktion des d-Mannooctonsäurelactons mit Na-Amalgam[2]).

---

[1]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 64 [1892].

[2]) Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2226 [1890]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 930 [1890].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Geschmack süß. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die Drehung beträgt ca. $[\alpha]_D^{20} = -3,3°$. Gärt nicht. Bei der Reduktion erhält man d-Mannooctit $C_8H_{18}O_8$ (s. diesen).

Derivate: d-Mannooctose-phenylhydrazon $C_{14}H_{22}O_7N_2 = C_8H_{16}O_7 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp. 212° (rasch erhitzt). Schwer löslich in Wasser.

d-Mannooctose-phenylosazon $C_{20}H_{26}O_6N_4 = C_8H_{14}O_6 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 223° (rasch erhitzt). Wenig löslich in Wasser, Alkohol.

d-Galaoctose.

Mol.-Gewicht 240.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_8H_{16}O_8$.

CHO
CH · OH
CH · OH
HCOH
OHCH
OHCH
HCOH
CH_2OH

Darstellung: Entsteht durch Reduktion des Galaoctonsäurelactons mit Na-Amalgam[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen mit 1 Mol. H_2O (aus 80 proz. Alkohol). Schmelzp. 109—111°. Die Drehung beträgt ca. $[\alpha]_D = -40°$. Gärt nicht. Bei der Reduktion entsteht Galaoctit $C_8H_{18}O_8$ (s. diesen).

Derivate: Galaoctose-phenylhydrazon $C_{14}H_{22}O_7N_2 = C_8H_{16}O_7 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$ [1]). Blättchen. Schmelzp. 200—205°. Etwas löslich in Wasser.

Galaoctose-phenylosazon $C_{20}H_{26}O_6N_4$ [1]). Gelbe Nadeln. Schmelzp. 226—231°. Sehr wenig lösich in Wasser.

Rhamnooctose.

Mol.-Gewicht 254.

Zusammensetzung: 42,52% C, 7,09% H, 50,39% O.

$C_9H_{18}O_8$.

Darstellung: Bildet sich bei der Reduktion des Rhamnooctonsäurelactons mit Na-Amalgam[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Rhamnooctose reduziert.

Derivate: Rhamnooctose-phenylosazon. Schmelzp. 216°. Nicht löslich in Wasser.

8. Nonosen.

Die Nonosen sind in der Natur bis jetzt nicht nachgewiesen worden.

α-Glucononose.

Mol.-Gewicht 260.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_9H_{18}O_9$.

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3198 [1894]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 139 [1895]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **36**, 42 [1896].

[2]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3102 [1890].

```
    CHO
    |
    CH · OH
    |
    CH · OH
    |
  HCOH
    |
  HCOH
    |
OHCH
    |
  HCOH
    |
  HCOH
    |
    CH₂OH
```

Darstellung: Bildet sich bei der Reduktion des α-Glukonononsäurelactons[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Drehung schwach rechts. Gärt nicht. Bei der Reduktion entsteht α-Glucononit $C_9H_{20}O_9$ (s. diesen).

Derivate: **α-Gluconose-phenylhydrazon** $C_{15}H_{24}O_8N_2 = C_9H_{18}O_8 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Bildet sich aus den Komponenten in der Kälte. Feine Krystalle, Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 195—200° (rasch erhitzt, Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, Alkohol.

α-Gluconose-phenylosazon $C_{21}H_{28}O_7N_4 = C_9H_{18}O_7 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Die Bildung des Osazons ist auch beim Erhitzen der Komponenten mit Essigsäure nur unvollständig. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 220—223° (rasch erhitzt, Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol.

d-Mannononose.

Mol.-Gewicht 260.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_9H_{18}O_9$.

```
    CHO
    |
    CH · OH
    |
    CH · OH
    |
    CH · OH
    |
OHCH
    |
OHCH
    |
  HCOH
    |
  HCOH
    |
    CH₂OH
```

Darstellung: Bildet sich bei der Reduktion des d-Mannonononsäurelactons mit Na-Amalgam[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kugelförmige Aggregate (Alkohol). Schmelzp. gegen 130°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20}$ = ca. +50°. Gärt wie d-Glucose.

Derivate: **d-Mannononose-phenylhydrazon** $C_{15}H_{24}O_8N_2 = C_9H_{18}O_8 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 223° (rasch erhitzt). Löslich in warmem Wasser, Alkohol.

d-Mannononose-phenylosazon $C_{21}H_{28}O_7N_4 = C_9H_{18}O_7(N_2HC_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. gegen 217°. Wenig löslich in heißem Wasser.

---

[1]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 64 [1892].

[2]) Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2226 [1890]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1114 [1890].

B. Disaccharide.

I. Tetrosenderivate.

Gluco-apiose.

Mol.-Gewicht 312.
Zusammensetzung: 42,31% C, 6,41% H, 51,28% O.

$C_{11}H_{20}O_{10}$.

Vorkommen: In dem Glucosid Apiin der Petersilie ist Gluco-Apiose enthalten[1]).

Darstellung: Die Gluco-apiose ist rein aus dem Apiin noch nicht dargestellt. (Sie ist weder durch Säuren noch durch Fermente abspaltbar).

II. Pentosenderivate.

Arabiose (Di-arabinose, Arabinon).

Mol.-Gewicht 282.
Zusammensetzung: 42,55% C, 6,38% H, 51,07% O.

$C_{10}H_{18}O_9$.

Vorkommen: Konnte in der Natur bis jetzt nicht aufgefunden werden.

Darstellung: Entsteht aus den Zwischenprodukten der Arabinsäure bei der Hydrolyse durch verdünnte Säuren[2]). Bildet sich ferner beim Erhitzen von Geddagummi während $^1/_4$ Stunde mit sehr verdünnter Schwefelsäure[3]) ($^1/_3$—$^1/_2$ proz.).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hygroskopische, amorphe Masse. Geschmack süß. Schmelzp. gegen 75—80°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +198,8°$. Löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger in Alkohol, nicht in Äther. Reduziert nur schwach Fehlingsche Lösung (58,8% vom Traubenzucker). Mit H_2SO_4 tritt Zerfall in 2 Mol. l-Arabinose ein[1]).

$$C_{10}H_{18}O_9 + H_2O = 2\, C_5H_{10}O_5 .$$

Derivate: Bis jetzt keine bekannt.

Galakto-arabinose.

Mol.-Gewicht 312.
Zusammensetzung: 42,31% C, 6,41% H, 51,28% O.

$C_{11}H_{20}O_{10}$.

Vorkommen: Ein natürliches Vorkommen ist bis jetzt nicht nachgewiesen.

Darstellung: 150 g lactobionsaures Calcium + 500 ccm H_2O werden mit H_2O_2 (auf 1 Mol. Säure $1^1/_4$ Mol. O) + 30 g Ferriacetat (basisches) behandelt; das Filtrat wird (nach 4 Stunden) bei 40° im Vakuum eingeengt, Sirup mit Alkohol ausgezogen, Alkohol im Vakuum verdunstet, Rückstand wird wieder mit Alkohol aufgenommen und aufs neue verdunstet[4]). Bei Elekrolyse der Melibionsäure entsteht gleichfalls eine Galaktoarabinose[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Drehung rechts. Mit Säuren wird er zu gleichen Teilen d-Arabinose und d-Galaktose gespalten.

Derivate: **Galakto-arabinose-benzylphenylhydrazon** $C_{24}H_{32}N_2O_9$. Weiße Blätter (50proz. Alkohol). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -23,7°$ (c = 1,669). Löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, wenig löslich in Aceton, Essigester, unlöslich in Benzol, Ligroin.

Galakto-arabinose-phenylosazon $C_{23}H_{30}N_4O_8$. Bildet sich aus den Komponenten auf dem Wasserbade. Es ist zuerst ölig, wird aber nach einigen Tagen (durch Ätherzusatz) krystallinisch. Nadeln (aus abs. Alkohol). Schmelzp. 236—238°. Löslich in Wasser, Essigester, Alkohol, unlöslich in Äther.

---

1) Vongerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1124 [1876]; **33**, 2334, 2904 [1900]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 121 [1901]; **321**, 71 [1902].
2) O'Sullivan, Chem. News **61**, 23 [1890].
3) O'Sullivan, Journ. Chem. Soc. **57**, 59 [1890]; **59**, 102 [1891].
4) Ruff u. Ollendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 552 [1899]; **33**, 1806 [1900].
5) Neuberg, Scott u. Lachmann, Bioch. Zeitschr. **24**, 162, 1910.

Vicianose.

Mol.-Gewicht 312.
Zusammensetzung: 42,31% C, 6,41% H, 51,28% O

$$C_{11}H_{20}O_{10}.$$

Vorkommen: Kommt in der Natur als Viciamin vor.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Vicianose ist ein Disaccharid, daß unter dem Einfluß der diastatischen Hydrolyse:

$$C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5$$

in 1 Molekül d-Glucose und 1 Molekül l-Arabinose zerfällt[1]).

Manno-rhamnose (Strophanthobiose).

Mol.-Gewicht 326.
Zusammensetzung: 44,17% C, 6,75% H, 49,08% O.

$$C_{12}H_{22}O_{10}.$$

Vorkommen: Dieser Zucker ist in den Strophanthusarten in glucosidartiger Bindung[2]) enthalten.

Darstellung: Manno-rhamnose ist noch nicht rein dargestellt worden und vorläufig nur als Methyläther, $C_{12}H_{21}O_{10}CH_3$, bekannt.

III. Hexosenderivate.

Rohrzucker (Saccharose).

Mol.-Gewicht 342.
Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Vorkommen: Der Rohrzucker ist sehr weit in der Natur verbreitet, jedoch ausschließlich im Pflanzenreich; ein bestimmtes, genau bewiesenes Vorkommen im Tierreich ist bis jetzt nicht bekannt[3]). In jüngster Zeit ist Saccharose einmal im Harn eines Greises nachgewiesen worden, der an einem Magencarcinom erkrankt war[4]). — Rohrzucker kommt in allen Teilen der Pflanzen vor, in den Blättern, Blüten, Stengeln, Wurzeln, Früchten usw. Besonders reich an Rohrzucker ist das seit alters bekannte Zuckerrohr, ferner die Zuckerrübe; auch einige Ahorn- und Palmenarten sind sehr reich an Saccharose. Auf die Literatur kann hier nicht eingegangen werden[5]). Die Formel ist noch nicht mit absoluter Sicherheit aufgestellt. Fischer[6]) gibt dafür folgendes Schema an:

```
                            O
                  /‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾\
CH2OH—CHOH·CH—(CHOH)2—CH
                                          >O
        CH2OH—CH—(CHOH)2—C—CH2OH
                  \__________________/
                            O
```

Synthese: Bis jetzt noch nicht ausgeführt[7])

Darstellung: Im großen wird der Rohrzucker fabrikmäßig aus dem Zuckerrohr und der Zuckerrübe gewonnen. Im kleinen kann man Rohrzucker mit Hilfe der Saccharate (s. diese)

---

1) Bertrand u. Weisweiler, Acad. des Sc. 25. Juli 1910; Chem.-Ztg. **34**, 897 [1910].
2) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 535 [1898]; **33**, 2063, 2069, 2091 [1899]. — Kohn u. Kulisch, Monatshefte f. Chemie **19**, 385 [1898]. — Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 346, 1208 [1898]; **127**, 181, 1162 [1898].
3) Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 138 [1901]; **134**, 398 [1902].
4) Smolenski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 119 [1909].
5) Vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, II.
6) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2400 [1893].
7) Prinsen-Geerlings, Chem.-Ztg. **21**, 767 [1897]. — Colley u. Wackowitch, Bulletin de la Soc. chim. [2] **34**, 326 [1880].

abscheiden, z. B. als Strontiumsaccharat. Diese Verbindung, in Wasser suspendiert, wird durch Kohlensäure zerlegt. Durch Eindampfen des Rückstandes, wiederholtes Aufnehmen mit 95 proz. Alkohol kann man den Rohrzucker isolieren[1]). Die zuckerhaltige Masse wird mit Bleiessig behandelt, das Filtrat mit H_2S zersetzt, mit Magnesia neutralisiert und der Rohrzucker daraus mittels Bleiessig als Magnesia-Bleiverbindung abgeschieden; diese wird dann zerlegt und gereinigt[2]). — Chemisch reiner Zucker wird erhalten, wenn man Raffinadelösung mit Alkohol (96 proz.) behandelt, den ausgefällten Zucker abfiltriert, mit Äther wäscht und trocknet[3]).

Nachweis des Rohrzuckers. a) Allein: Gute Reaktionen, die nur bei Anwesenheit von Rohrzucker auftreten, sind nicht bekannt, da die meisten anderen Zuckerarten, besonders aber Glucose und Lävulose, die bei der Inversion des Rohrzuckers ja sehr leicht entstehen, ähnliche, wenn nicht gleiche Färbungen, Niederschläge usw. ergeben. Einige unter Umständen brauchbare Reaktionen seien hier angegeben: 1. Polarisation und Titration der invertierten Zuckerlösung[4]). 2. Mikrochemischer Nachweis. Die Saccharosekrystalle sind an ihrer mikrochemischen Struktur leicht erkennbar[5]). 3. Die Zuckerlösung wird (in einer Porzellanschale) auf dem Wasserbad erhitzt, dann läßt man wenige Tropfen einer verdünnten Arsensäurelösung zufließen. Bei Anwesenheit von Rohrzucker beobachtet man das Auftreten einer roten, purpurnen Farbe. — Farbenreaktionen[6]): Auch diese Reaktionen sind nicht für Rohrzucker charakteristisch, da die Monosen gleiche oder ähnliche Farben geben[7]) (s. diese). Rohrzuckerlösung gibt mit HCl oder H_2SO_4 plus α-Naphthol rotviolette bis violettblaue Farbe (nach 1 Minute), mit β-Naphthol gelbgrün fluorescierende, mit Resorcin feuerrote, mit Pyrogallussäure weinrote, mit Phloroglucin gelbrote, mit Thymol zinnoberrote, mit alkoholischem Diphenylamin gelbgrüne, dann rote, violette, himmelblaue, mit Menthol und Campher rosenrote Farbe. Auch Alkaloide (1 T.)[8]) geben mit Zucker (8 T.) und konz. H_2SO_4 (wenige Tropfen) Farbenreaktionen, so z. B. Morphin rot, dann violett, blaugrün und gelb[9]); Kodein purpurrot, violett, braun[10]); Aconitin orangerot, violett, braun; Veratrin gelb, grün, blau; Imperatorin gelb, grün, braun, rot, violett[10]); Narkotin grünlichgelb, braungelb, braunviolett, blauviolett[11]); Yohimbin gelbrot, rötlich[12]). — Eine Zuckerlösung, die mit konz. H_2SO_4 unterschichtet wird, gibt rosagefärbten, oben hellgelben Ring. Andere Kohlehydrate (Stärke, Dextrin) geben diese Reaktion aber auch[13]). — Wird eine Rohrzuckerlösung mit Ammoniummolybdat versetzt und dann mit konz. H_2SO_4 unterschichtet, so entsteht ein blauer Ring[14]).

b) Neben anderen Zuckerarten. Neben Pentosen: Nähere Untersuchungen liegen bis jetzt nicht vor. Die Pentosen scheinen quantitativ durch die Furfurolmethode (s. diese)

---

[1]) Schulze, Landw. Versuchsstationen **34**, 408 [1887]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 221 [1888]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 267 [1894].

[2]) Svoboda, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 126 [1896].

[3]) Herzfeld, Deutsche Zuckerind. **13**, 71. — Preuß, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 731 [1888]. — Herles, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **13**, 558 [1888]. — Patterson, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 561 [1896]. — Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **15**, 815 [1898].

[4]) Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 690 [1901]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 241 [1901]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 799 [1891].

[5]) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 267 [1898]. — Hoffmeister, Chem.-Ztg. **22**, 160 [1898]. — Grüß, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **48**, 333 [1898].

[6]) Ihl, Chem.-Ztg. **9**, 231, 451 [1885]. — Udranszky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 377 [1889]. — Müller u. Ohlmer, Deutsche Zuckerind. **17**, 419. — Höhnel, Chem.-Ztg. **15**, 258 [1891]. — Rayman, Chem. Centralbl. **1887**, 622. — Molisch, Monatshefte f. Chemie **7**, 198 [1886]. — Neitzel, Deutsche Zuckerind. **19**, 441. — Platen, Chem.-Ztg. **10**, 141 [1886]. — Sandmann, Deutsche Zuckerind. **13**, 564. — Besenfelder, Deutsche Zuckerind. **17**, 537. — Pellet u. Giesbers, La sucrerie indigène **56**, 582.

[7]) Pinoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3308 [1905]. — Schoorl u. van Kalinthout, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 280 [1906].

[8]) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 253 [1886]. — Jürgens, Chem.-Ztg. **10**, 15 [1886].

[9]) Weppen, Zeitschr. f. analyt. Chemie **13**, 454.

[10]) Fragner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3287 [1888].

[11]) Wangerin, Chem. Centralbl. **1903**, II, 772.

[12]) Meillère, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 385.

[13]) Pozzi-Escot, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **25**, 1078 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 729.

[14]) Pozzi-Escot, Bulletin de l'Assoc. des chimistes usw. **27**, 179 [1909].

bestimmbar zu sein; der Rohrzucker soll dabei kein Furfurol abspalten[1]). – Neben Glucose: Hexosen bilden mit p-Nitrophenylhydrazin in H_2O lösliche Hydrazone; Saccharose reagiert nicht damit[2]). Reduktionserscheinungen (mit Fehlingscher Lösung usw.) liefert nur der Traubenzucker, Rohrzucker bleibt dabei völlig indifferent. Vorraussetzung dabei ist jedoch, daß der Rohrzucker nicht durch irgendwelche Eingriffe (zu hohes Erhitzen usw.) zum Teil invertiert wird[3]) Quantitativ läßt sich die Glucose neben Rohrzucker auch durch die Reduktion bestimmen, wozu sich am besten das Verfahren von Soxhlet (s. bei Glucose) eignet. Mit der Fehlingschen Mischung erhält man etwas zu hohe Werte[4]). Bleisaccharat soll in Wasser löslich sein, Bleiglucosat nicht, letzteres ist durch CO_2 zersetzbar[5]). Auch durch Polarisation vor und nach der Inversion läßt sich der Glucose- bzw. Rohrzuckergehalt feststellen[5]). — Neben Lävulose[6]): Nachweis mittels verdünnter, ammoniakalischer Cu-Acetatlösung. Bleifructosat soll nicht, Bleisaccharat soll[7]) leicht in H_2O löslich sein.

Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers: Die Gärungsmethode liefert gute Resultate, erfordert aber längere Zeit (40 Stunden)[8]). Reine Rohrzuckerlösungen lassen sich auch durch Bestimmung des spezifischen Gewichts mittels eines Pyknometers bestimmen. Hierzu sind genaue Tabellen angegeben (von Brix, Balling usw.). Auch der Brechungsindex von Lösungen kann zur Bestimmung des Gehaltes an Rohrzucker dienen; derselbe wird durch das Abbésche Refraktometer festgestellt. Am besten und schnellsten ist die Bestimmung des Rohrzuckers durch das Polarisationsverfahren, wobei der Einfluß der Temperatur und anderer ev. noch vorhandener Stoffe (auch anorganischer) zu berücksichtigen ist. Bei 10 proz. Lösungen ist $[\alpha]_D = +66,5°$ und es ist daher im 2 dcm-Rohr 1 Kreisgrad Ablenkung = 0,752 g Zucker[8]) (vgl. hierzu auch die physikalischen Eigenschaften). Auch durch die Inversionsmethode kann man den Rohrzucker bestimmen. Man bestimmt die Drehung vor und die nach der Inversion und kann dann nach bestimmten Tabellen den Prozentgehalt an Rohrzucker feststellen. 100 Graden Rechtsdrehung vor der Inversion entsprechen 44 Grade Linksdrehung nach der Inversion[9]). Ferner kann der Rohrzucker quantitativ durch Inversion mittels Invertase bestimmt werden. Stärke, Dextrin, Maltose, Lactose, Pentosane, Glucoside werden von Invertase nicht angegriffen, nur Raffinose wird auch hydrolysiert[10]).

Physiologische Eigenschaften: Rohrzucker wird in den Pflanzen hauptsächlich aus dem Traubenzucker und dem Fruchtzucker gebildet. Aber auch die Stärke und der Rohrzucker stehen in engen Beziehungen zueinander, derart, daß sowohl letzterer aus Stärke gebildet

[1]) Stift, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **28**, 256 [1899]. — Andrlík, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 314 [1898]. — Tollens, Kröber u. Rimbach, Zeitschr. f. angew. Chemie **1902**, 508. — Jäger u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1222 [1903].

[2]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **24**, 33 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1278.

[3]) Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 714 [1882]. — Pauly, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 633 [1885]. — Lippmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 642 [1885]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 643 [1885]. — Degener u. Schweitzer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **36**, 183 [1886].

[4]) Eißfeldt u. Follenius, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **27**, 727 [1877]. — Scheibler, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **19**, 386 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 928 [1872]. — Maumené, Journ. de fabr. de sucre **27**, 29. — Feltz, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **23**, 36, 668 [1883]; La Sucrerie indigène **3**, 7 [1883]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 632 [1885].

[5]) Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 783 [1888]. — Prinsen-Geerlings, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **14**, 497 [1897]. — Rémy, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **21**, 1002 [1904]; **22**, 116 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1672; **1904**, II, 1259. — Dupont, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **22**, 753 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1573. — Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **22**, 744, 1041 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1572; **1905**, II, 712. — Lindet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **22**, 574 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 963. — M. Buissau, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **21**, 1233 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 618.

[6]) Sjollema, Chem.-Ztg. **21**, 739 [1896].

[7]) Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 783 [1898]. — Prinsen-Geerlings, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **14**, 497 [1897]. — Rémy, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **21**, 1002 [1904]; **22**, 116 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1672; **1904**, II, 1259.

[8]) Pelouze u. Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **32**, 429 [1851]. — Jodlbauer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 308 [1888]. — Gubbe, Zeitschr. f. Zuckerind. **1884**, 1345. — Frühling, Untersuchungen. Braunschweig 1903. 6. Aufl.

[9]) Clerget, Annales de Chim. et de Phys. [3] **26**, 175 [1849]. — Casamajor, Chem. News **44**, 219 [1882]; **45**, 150 [1883]. — Roß, Amer. Chem. Soc. **6**, 432 [1884].

[10]) Hudson, Journ. Ind. Eng. Chem. **2**, 443 [1910]; Chem.-Ztg. **34**, Rep. 223 [1910].

werden kann, wie auch umgekehrt. Die Umwandlung der Stärke in Rohrzucker soll oft den Anlaß geben, die Stärke, die als solche nicht so leicht transportfähig ist, dafür geeignet zu machen[1]). So soll auch Rohrzucker bei vielen Keimungsvorgängen die erste Nahrung der jungen Pflanze bilden[2]). Aus diesem Grunde soll sich auch Rohrzuckersaft in den Samen zu so beträchtlichen Quantitäten anhäufen können[3]). Im folgenden zitieren wir nach Lippmann den Übergang von Stärke in Rohrzucker aus den oben entwickelten Gründen bei folgenden Pflanzen: Beim Keimen der Gerste, des Weizens, des Mais, der Wicken und Bohnen[4]), beim Reifen der Mandeln und Nüsse[5]), beim Reifen der Bananen[6]), beim Reifen der Äpfel[7]), beim Süßwerden der Kartoffeln[8]). Daß auch der umgekehrte Prozeß, die Verwandlung von Rohrzucker in Stärke, sehr häufig beobachtet wird, beweisen folgende Beispiele: bei der Reife der Kartoffeln[9]), bei der Ausbildung der Getreideähren[10]), der Maiskolben[11]), beim Reifen der Erbsen[12]) usw. Über die umfangreiche Literatur, betreffend die Bildung von Rohrzucker in dem Zuckerrohr und der Zuckerrübe, sei auf Lippmann[13]) verwiesen.

Unter die Haut oder ins Blut injizierter Rohrzucker soll nach älteren Angaben wieder vollkommen quantitativ im Harn ausgeschieden werden[14]). Nach neueren Versuchen bewirkt die parenterale Einführung von Rohrzucker das Auftreten eines diesen spaltenden Fermentes im Blut[15]). Wird auf 1 kg Körpergewicht 1 g Rohrzucker injiziert, so erscheinen nach 1 Stunde 81,0% im Harn wieder[16]). Bei dauernder Injektion von Rohrzucker werden Giftwirkungen beobachtet[17]). In das Gehirn eingespritzt bewirkt Rohrzucker keine Veränderungen[18]). Der nicht verbrannte Rohrzucker kann zu Fett und Glykogenanlagerung benutzt werden[19]). Vom Darm aus wird der Rohrzucker dagegen in sehr großen Mengen resorbiert, jedoch muß er dazu erst invertiert werden[20]). Im Dünndarm ist ein Enzym vorhanden, das Rohrzucker spalten kann[21]). Es gelangen deshalb nur sehr geringe Mengen Rohrzucker durch die Schleimhäute, und diese werden dann noch von den Nieren weiter zersetzt[22]). — Die rasche Assimilation großer Quantitäten Rohrzucker bewirkt eine erhöhte Pulsfrequenz und einen gesteigerten Blutdruck[23]). Von 320 g eingeführter Saccharose erschienen nach 3 Stunden bis zu 2,51% im Harn wieder[24]). Auch wurde etwas Rohrzucker im Speichel gefunden.

---

1) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 511 [1892]; **27**, 267 [1899]. — Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. **63**, 604 [1893].

2) Grüß, Botan.-Ztg. **20**, 36.

3) Sablon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **123**, 1084 [1896]. — Lindet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **20**, 1233 [1903].

4) Boussingault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **81**, 1236 [1876]. — Perrey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **94**, 1124 [1882]. — Tollens u. Washburn, Chem. Centralbl. **1890**, II, 550. — O'Sullivan, Chem. Centralbl. **1890**, II, 184. — Lindet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **11**, 427 [1894].

5) Sablon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **123**, 1084 [1896].

6) Buignet, Annales de Chim. et de Phys. [3] **61**, 308 [1863].

7) Kulisch, Landw. Jahrbücher **21**, 427. — Otto, Chem.-Ztg. **24**, 200 [1900]. — Allen, Chem. Centralbl. **1902**, II, 310.

8) Müller-Thurgau, Landw. Jahrbücher **1882**, 750.

9) Kayser, Landw. Versuchsstationen **29**, 461.

10) Dehérain u. Dupont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 774 [1900].

11) Leplay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **95**, 1033 [1882].

12) Schulze u. Frankfurt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 63 [1894].

13) Vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten **2**, 1797 [1904].

14) Claude Bernard, Leçons sur le diabète. — Voit, Archiv f. klin. Medizin **58**, 523 [1897].

15) Weinland, Zeitschr. f. Biol. **47**, 279 [1907]. — E. Abderhalden u. C. Brahm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 429 [1910].

16) Pavy, Journ. of Physiol. **24**, 479.

17) Rossa, Archiv f. d. ges. Physiol. **75**, 310.

18) Bruns, Dissert. 1899.

19) Zuntz, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 64 [1894]. — Frentzel u. Loeb, Chem. Centralbl. **1895**, 232.

20) Hoppe-Seyler, Virchows Archiv **10**, 144 [1856]. — Röhmann-Nagano, Archiv f. d. ges. Physiol. **95**, 533 [1903].

21) Bouchardat u. Landras, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **20**, 145 [1835]. — Demant, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1705 [1879]. — Brown u. Heron, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 228 [1880]. — Krüger, Zeitschr. f. Biol. **37**, 229 [1899].

22) Seegen, Archiv f. d. ges. Physiol. **37**, 342 [1885].

23) Albertoni, Chem. Centralbl. **1889**, 608; **1891**, II, 44; **1892**, II, 623; **1902**, I, 59. — Harley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, Rep. 898 [1893].

24) Miura, Zeitschr. f. Biol. **32**, 281 [1895].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline Krystalle[1]; Nichtzucker oder andere Zucker wirken mehr oder weniger störend auf die Krystallisation und führen oft zu abnormen Formen. a : b : c = 1,2595 : 1 : 0,8782 [1]). Krystallisierter Zucker ist nicht hygroskopisch. Beim Zerschlagen, Zerreiben usw. wird das Auftreten eines weißen, bläulichen Lichtes beobachtet. Rohrzucker ist pyroelektrisch; er ist gegen Elektrizität [2]) (strömende) indifferent. Durch elektrische Schwingungen werden fein zerpulverte Krystalle zum Teil zersetzt. Die Dielektrizitätskonstante [3]) beträgt: für krystallisierten Zucker 4,13; für gepulverten Zucker 4,19. Das Wärmeleitungsvermögen ist sehr gering [4]). Schmelzp.: 160—161° [5]), 160—165° [6]), 160° [7]), 160° [8]), 180° [9]), 179—180° [10]) aus Alkohol, 169—170° [10]) aus Methylalkohol. 189,2° (korr.) [11]). Spez. Gew.: 1,5800 [12]) bei 15°, 1,580468 [13]) bei $17^1/_2$°, 1,5892 [14]). Kontraktion: Beim Lösen von Zucker in Wasser tritt eine Kontraktion ein, die ihr Maximum bei 57,3—62,6% Zucker hat [15]). Löslichkeit: Die Wasserlöslichkeit [16]) des Rohrzuckers ist sehr abhängig von der Temperatur. Ist y die prozentische Löslichkeit, x die Temperatur (in Celsius), so ist $y = 64,1835 + 0,13497\,x + 0,0005307\,x^2$ [17]). Hiernach ist z. B. die Löslichkeit bei 0° 64,18; bei 20° 67,09; bei 50° 72,25°; bei 100° 82,97°. Die Löslichkeit in Alkohol [18]) ist nur gering. 1 T. Zucker wird in 80 T. Alkohol (bei Siedetemperatur) gelöst. Auch in Methylalkohol [19]) ist die Löslichkeit nur gering. In Glycerin [20]) ist Rohrzucker auch nur in geringem Grade löslich. Essigsäure [21]) löst verhältnismäßig viel Rohrzucker. Die Schmelzwärme beträgt: 202,6 Cal. [22]). Die spez. Wärme [23]) krystallisierten Rohrzuckers beträgt 0,3005 [22]), die des geschmolzenen 0,342 [22]); die spez. Wärme ist abhängig von der Temperatur, so ist $c = 0,2387 + 0,00173\,t$, für $t = 22°$ ist demnach $c = 0,2768$ [24]), für $t = 51°$ $c = 0,3269$ [24]). Die Verbrennungswärme ist bei konstantem Volum

---

[1]) Hankel, Poggend. Annalen [1] **49**, 495. — Schaaf, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **33**, 700 [1883]. — Wulff, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 926 [1887]; **38**. 228, 1078 [1888].

[2]) Hemptinne, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 372 [1897].

[3]) Thwing, Zeitschr. f. physikal. Chemie **14**, 292 [1894]. — Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **18**, 517 [1895]; **30**, 37 [1900]. — Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**. 305 [1897].

[4]) Melloni, Poggend. Annalen [1] **38**, 39.

[5]) Berzelius, Poggend. Annalen **47**, 321.

[6]) Gélis, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **9**, 416 [1869].

[7]) Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **28**, 17 [1899].

[8]) Plato, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 1012 [1900].

[9]) Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **67**, 113 [1862].

[10]) Graf, Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 1077.

[11]) Gillot, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. **1904**, 834.

[12]) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 561 [1879].

[13]) Gerlach, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **13**, 283 [1863]; Dinglers Polytechn. Journ. **172**, 31, 186 [1863].

[14]) Domke u. Harting, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 982 [1900].

[15]) Brix, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **4**, 308 [1854]. — Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **25**, 37 [1890]. — Ziegler, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **12**, 760 [1883]. — Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**. 455 [1897]. — Bredig, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 455 [1889]. — Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**. 374 [1889].

[16]) Flourens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **83**, 150 [1876]. — Horsin-Déon, Sucrerie indigène **57**, 674; Journ. de fabr. de Sucre **43**, 37. — Courtonne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **85**, 959 [1877]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **27**, 1031 [1877]; Annales de Chim. et de Phys. [5] **12**, 569 [1877].

[17]) Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **42**, 181, 232 [1892].

[18]) Scheibler, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **22**, 246 [1872]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 343 [1872]. — Flourens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **83**, 150 [1876]. — Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **15**, 346 [1895]. — Casamajor, Chem. News **40**, 1029 [1880]. — Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 795 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 405 [1890].

[19]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2872 [1886]. — Lobry de Bruyn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 784 [1892]. — Gunning u. van Ekenstein, Bulletin de l'Assoc. de Belg. **4**, 318 [1890]; Chem.-Ztg. **15**, 82 [1891].

[20]) Weiler, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **14**, 382 [1864]. — Karcz, Österr.-ungar Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **23**, 21 [1894]. — Strohmer u. Stift, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **24**, 41 [1895].

[21]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 19 [1889].

[22]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie Suppl. **3**, 122.

[23]) Zouzal, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **28**, 295 [1889].

[24]) Heß, Poggend. Annalen [2] **35**, 410.

für 1 g 3921—4001,0 cal.[1]), bei konstantem Volum für 1 g-Mol. 1341—1368,3 Cal.[1]) (1363,9 Cal. [Fischer])[1]), bei konstantem Druck für 1 g-Mol. 1341—1368,3 Cal.[1]), die Bildungswärme ist: 564,8—518,7 Cal.[2]). Drehung des Lichtes[3]): Die Drehung des polarisierten Lichtes durch den Rohrzucker ist seit ihrer Entdeckung durch Biot[4]), 1818, oft Gegenstand der Untersuchung geworden. Sie ist etwas, wenn auch wenig, von der Konzentration, noch viel weniger von der Temperatur abhängig. Die genauesten Werte sind die von Tollens[5]), $[\alpha]_D = +63,903°$, und die von Schmitz[6]), $[\alpha]_D = +64,156°$. Nachstehende Formeln zeigen den Einfluß der Konzentration auf die Drehung (p = Prozentgehalt an Zucker, q = Prozentgehalt an Wasser): für Lösungen von 18—69% Zucker beträgt $[\alpha]_D^{20} = 66,386 + 0,015035\,p - 0,0003986\,q^2$, für Lösungen von 4—18% Zucker $[\alpha]_D^{20} = 66,870 - 0,015553\,p - 0,000052462\,q^2$. Die Viscosität des Rohrzuckers ist 1,002 (bezogen auf Wasser von 15°)[7]). — Röntgenstrahlen[8]) verändern die Drehung nicht. — Einwirkung von Lösungsmitteln auf die Drehung: Isopropylalkohol vermindert die Drehung, Aceton und Methylalkohol erhöhen dieselbe[9]). Äthylalkohol wirkt kaum ein[10]). Aldehyd steigert die Rotation (in 10 proz. Lösung um 6,4°)[11]); ebenso Pyridin[12]). — Einfluß von anorganischen Säuren, Salzen usw. auf die Drehung: H_2SO_4 bewirkt eine geringe Erhöhung der Drehung[13]). Alkalien und Carbonate[14]) bewirken eine erhebliche Beeinflussung der Rotation, die abhängig von der Konzentration ist. So heben z. B. wenn die Konzentration der Zuckerlösung c = 17,3 ist[15]): 1 g Ätzkali die Drehung von 0,500 g Zucker auf, 1 g Ätznatron die Drehung von 0,450 g Zucker, 1 g Na_2CO_3 die Drehung von 0,132 g Zucker, 1 g K_2CO_3 die Drehung von 0,065 g Zucker. In geringen Mengen vermindert, in höheren vergrößert Ammoniak die Drehung des Rohrzuckers[15]) [16]). NH_4Cl vermindert die Drehung[17]). Essigsaure und citronensaure Salze verringern, wenn auch nicht erheblich, die Drehung[18]); Degener[19]) bestreitet diese Annahme. Schwefelsaure und phosphorsaure Alkalisalze ver-

---

[1]) Fischer u. Wrede, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin **1904**, 687. — Fries, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 567 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1511.

[2]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 305 [1887]. — Danilewsky, Archiv f. d. ges. Physiol. **36**, 230 [1887]. — Berthelot u. Vieille, Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 458 [1887]. — Rubner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 265 [1888]. — Gibson, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 413 [1892].

[3]) Landolt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 196 [1888]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 97 [1874]. — Pržibram, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1848 [1887].

[4]) Biot, Mém. **13**, 125 [1818].

[5]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1043 [1877]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **27**, 1033 [1877]; **28**, 895 [1878]. — Vgl. auch Abderhalden, Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden **2**, 1. Hälfte [1910].

[6]) Schmitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1414 [1877]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **26**, 887 [1876].

[7]) Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 11 [1904].

[8]) Wiechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 364 [1896.

[9]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2287 [1880]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 136 [1881]. — Pržibram, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 6 [1889]. — Gunning, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **21**, 339 [1888].

[10]) Jodin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 69 [1871]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 97 [1874]. — Classen, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 392 [1890]. — Scheibler, Zeitschr. f. Zuckerind. **29**, 258 [1899].

[11]) Pottevin, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 404 [1901].

[12]) Wilcox, Chem. Centralbl. **1902**, 181; **1902**, II, 1035; Zeitschr. f. physikal. Chemie **31**, 382 [1900].

[13]) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 97 [1874].

[14]) Bodenbender, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **15**, 167 [1865]. — Sostmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **16**, 172 [1866]. — Müntz, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **26**, 737 [1876].

[15]) Pellet, Bulletin de la Soc. chim. [2] **28**, 250 [1878].

[16]) Wilcox, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1035.

[17]) Strohmer u. Fallada, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **35**, 168 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1819.

[18]) Sachs u. Barbieri, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **12**, 143. — Pellet u. Pasquier, Journ. de fabr. de sucre **18**, 33. — Sachs, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 1017 [1884]. — Herles, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **14**, 344 [1885]. — Zscheye, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 583 [1895].

[19]) Degener, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **36**, 555 [1885].

mindern die Drehung ebenfalls. Borsäure und ihre Salze haben in geringen Mengen keinen, in größeren Mengen erheblichen Einfluß auf die Rotation[1]). Bleiessig in wässeriger Lösung wirkt kaum, in alkoholischer Lösung dagegen sehr vermindernd auf die Rotation[2]). Bates und Blake nehmen einen größeren Einfluß des basischen Bleiacetats auf die Drehung an[3]). Chloride: Müntz[4]) stellte fest, daß die Abnahme der Drehung bei NaCl-Zusatz fast proportional der Menge des Salzes ist. Jedoch ist das Gebiet der Beeinflussung der Rotation durch anorganische Salze im allgemeinen in rechnerischer Hinsicht noch ziemlich wenig zufriedenstellend bekannt. Farnsteiner[5]) fand die Depression umgekehrt proportional dem Molekulargewicht. (Depression = Differenz der Drehungen α_1 und α_2 von 1 T. Zucker + 10 T. Wasser + oder — 1 T. Salz.) Auf 1 Mol. Zucker lösen sich 2 Atome Cu; die Drehung des Rohrzuckers wird dadurch umgekehrt[6]). — Brechungsexponent[7]): Derselbe ist für eine Zuckerlösung vom spez. Gew. 1,1059: $n_D = 1,3688$ (bei 17,5°), $n_D = 1,3681$ (bei 21,2°). — Trocknes Erhitzen: Schnell erhitzt auf 160° zerfällt der Zucker in Glucose und Lävulosan: $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ [8]). Beim langsamen Schmelzen (160°) geht der Rohrzucker in eine amorphe Modifikation über, die sich lange unverändert hält, schließlich aber wieder krystallinisch wird. Dieser amorphe Zucker löst sich viel leichter in Wasser und auch in Alkohol. Der amorphe Zucker dreht — im Gegensatz zum Krystallzucker — die Ebene des polarisierten Lichtes auch in Substanz. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +46,909°$ [9]). Wird Rohrzucker im Vakuum auf 200° erhitzt, so erhält man Caramelsubstanzen, Saccharon genannt, die durch Austritt von 2 Mol. H_2O entstehen. Saccharon ist im Wasser löslich und optisch aktiv[10]). — Trockne Destillation[11]): Bei der trocknen Destillation werden Zersetzungsprodukte (CO, Ameisensäure, CO_2, Aldehyd[12]), Aceton, Metaceton, Furol, Acrolein, Benzaldehyd usw.) gebildet, während im Rückstand Caramel, Assamar und Kohle bleibt[11]). — Destillation mit Ätzkalk: Dieselbe liefert ein Gemisch von Produkten, worunter genauer definiert sind: capronsaures Calcium, Aceton, Säuren, Alkohole, Aldehyde, Propylaldehyd, Furan, Mono- und Dimethylfuran, Trimethylfuran usw.[13]). — Erwärmt man verdünnte und auch konz. Zuckerlösungen längere Zeit, so tritt eine Abnahme des Drehungs-

[1]) Klein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **99**, 144 [1884]. — Lambert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 1016 [1889]. — Müntz, Journ. de fabr. de sucre **17**, 25 [1876]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **26**, 735 [1876].

[2]) Müntz, Journ. de fabr. de sucre **17**, 25 [1876]. — Kohlrausch, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **2**, 310 [1873]. — Hermann u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 480 [1885]. — Svoboda, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 107 [1896]. — Gröger, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **30**, 429 [1901]. — Weißberg, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **16**, 162, 407. — Pellet, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **23**, 280, 285 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1555.

[3]) Bates u. Blake, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1907**, 314; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1289.

[4]) Müntz, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **26**, 376 [1876]. — Pellet, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **28**, 250 [1876]. — Motten, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **7**, 180 [1878]. — Gravier, Bull. de l'Assoc. des chimistes **10**, 351 [1897]. — Kenrick, Amer. Chem. Soc. **24**, 928 [1900].

[5]) Farnsteiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3570 [1890]. — Bodenberger u. Steffens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 808 [1881].

[6]) Großmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **1906**, 1024; Chem. Centralbl. **1907**, I, 25.

[7]) Strohmer, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **12**, 925 [1883]; **13**, 185 [1884]. — Obermayer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **21**, 25 [1871]. — Matthiessen, Diss. 1898. — Stolle, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **51**, 469 [1901].

[8]) Gélis, Annales de Chim. et de Phys. [3] **57**, 234 [1859].

[9]) Biot, Mém. **13**, 118 [1818]. — Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1413 [1877]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 161 [1878]. — Wulff, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 918 [1887].

[10]) Ehrlich, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **1909**, 746.

[11]) Redtenbacher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 148. — Völkel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **86**, 63 [1852]; **87**, 303 [1852]. — Fradiss, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **16**, 280 [1899]. — Hoffmann u. Delbrück, Zeitschr. f. angew. Chemie **1902**, 821.

[12]) Trillat, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **24**, 612 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 631.

[13]) Frémy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 278. — Gottlieb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 127. — Benedikt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 303 [1871]. — Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 589 [1882]; **16**, 1728 [1883]. — Fischer u. Laycock, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 101 [1889]. — Laycock, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 230 [1890].

vermögens ein, bedingt durch eintretende Inversion[1]). Dieselbe ist abhängig von dem Gefäß[2]) (Platin, Glas, Kupfer, Silber) und von der Temperatur[3]). Die Substanzen, die hierbei gebildet werden, sind vornehmlich CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Furol, auch fruchtartig riechende Äther usw.[4]) [5]) [6]). — Zucker und Oxydationsmittel: Starke Oxydationsmittel[7]) wirken vollkommen zersetzend, wie z. B. PbO_2, Chlorkalk, Hg_2O, $AgNO_3$ usw. Beim Kochen mit Hg_2O, $HgNO_3$, K_2CrO_4 usw. tritt Zersetzung ein unter Bildung von CO_2, H—COOH und Oxalsäure; auch Glykolsäure und Gluconsäure sollen entstehen. Braunstein + H_2SO_4 bilden Ameisensäure und Furol[8]). $KMnO_4$ und CrO_3 ergeben hauptsächlich CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure[9]). $Cu(OH)_2$ wirkt erst nach längerem Kochen zersetzend[10]). $Cu(NO_3)_2$ und $CuSO_4$ (neutrale Lösung) greifen Zucker unter Reduktionserscheinungen an[11]). Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Tollenssche Ag-Lösung wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme stark ein[12]). Fein zerteilte Metallpulver (Palladium, Rhodium, Osmium, Platin) bewirken, mit Zuckerlösungen gekocht, Inversion, Oxydation und Säurebildung; Iridium wirkt verzögernd[13]). Die Metalle selbst sollen ohne Einfluß sein und erst sekundär durch ihre Hydroxyde resp. durch Oxydation wirken. Reiner Sauerstoff wirkt nicht auf Zucker ein, auch Ozon verändert den Zucker nur langsam[14]), desgleichen H_2O_2. Letzteres liefert bei langer Einwirkung und hoher Temperatur CO_2, HCOOH, Aceton, Aldehyd usw.[15]). — Chlor: Konz. Zuckerlösungen werden durch Chlor unter Bildung von Humussubstanzen zersetzt; daneben entstehen auch bei langsamer Einwirkung des Chlors d-Gluconsäure, CO_2, Oxalsäure, Chloressigsäure und Chloroform; auch d-Zuckersäure soll entstehen[16]). — Brom: Fester Rohrzucker liefert neben Kohle CO_2 und Bromoform; Lösungen ergeben d-Gluconsäure und d-Zuckersäure[17]). — Jod: In Zuckerlösungen entstehen bei der Einwirkung von Jod Jodwasserstoff und Humusstoffe[18]). — Ammoniak: Mit Ammoniak entstehen verschiedene

[1]) Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **43**, 745 [1893]. — Smith, Zeitschr. f. Chemie **25**, 144 [1898]. — Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 508 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 934.

[2]) Rayman u. Sulz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 481 [1896].

[3]) Monier u. Trevor, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 326 [1892]. — Claassen, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **53**, 333 [1903].

[4]) Soubeyran, Journ. de Pharmacie **1842**, 89.

[5]) Förster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 323 [1882].

[6]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3060 [1893].

[7]) Stürenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **29**, 291. — Butlerow, Journ. f. prakt. Chemie [1] **56**, 274 [1852]. — Cross u. Bevan, Chem. Centralbl. **1893**, 407. — Maumené, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **79**, 663 [1874]. — Volmer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 471, 473 [1895]. — Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1328 [1900].

[8]) Gmelin, Pharmaz. Journ. **16**, 55. — Döbereiner, Journ. de Pharm. et de Chim. [2] **21**, 646.

[9]) Liebig u. Pelouze, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **19**, 279. — Heyer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 609 [1882].

[10]) Habermann u. Hönig, Monatshefte f. Chemie **3**, 651 [1882]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **33**, 321 [1883].

[11]) Stürenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **29**, 291. — Monnet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **1**, 83 [1889].

[12]) Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 709 [1882]. — Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 133 [1880].

[13]) Rayman u. Sulz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 486 [1896]. — Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **31**, 262 [1900]. — Sulz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **33**, 47 [1901]. — Lindet, Chem.-Ztg. **27**, 1208 [1903]. — Plzák u. Húsek, Chem.-Ztg. **27**, 309 [1903]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **47**, 733 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1254. — Vondraček, Zeitschr. f. physikal. Chemie **50**, 560 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 596.

[14]) Rayman u. Sulz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 486 [1896]. — Fradiss, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **16**, 664 [1899]. — Morrel u. Crofts, Journ. Chem. Soc. **77**, 1219 [1900].

[15]) Vibrans, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 561 [1884]. — Wurster, Chem. Centralbl. **1887**, 1195. — Griggi, Chem.-Ztg. **19**, 332 [1895]. — Cotton, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **10**, 193.

[16]) Hlasiwetz u. Habermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 486 [1870]. — Herzfeld, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **9**, 183 [1882].

[17]) Herzfeld, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **9**, 183 [1870]. — Grießhammer, Annales de Chim. et de Phys. [3] **15**, 193.

[18]) Romyn, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 350. — Duruell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1470 [1875].

Körper, die noch nicht sicher festgestellt sind[1]). Mit NH_4Cl tritt Umwandlung in Invertzucker ein[2]). — Alkalien: In der Natronschmelze erhält man: H_2, CH_4, CO_2, Ameisen-, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton, Furanderivate[3]). Die Kalischmelze liefert Milchsäure, Essigsäure, Acetol[4]). Stark konz. Kaliumhydroxydlösungen liefern, je nach der Temperatur, wechselnde Mengen Essigsäure, Oxalsäure und Wasserstoff (bei Fe_2O_3-Gegenwart wird mehr Essigsäure gebildet). Natronlauge wirkt nicht so stark ein. Minder konz. Laugen liefern auch Ameisensäure und Milchsäure (Humussäuren). Schwache Laugen wirken kaum verändernd ein[5]). — Calciumhydroxyd: Unter Luftabschluß greift $Ca(OH)_2$ Zuckerlösungen nicht an[6]). Beim Kochen unter Luftzutritt tritt Einwirkung auf, die abhängig ist von der Temperatur und der Zeit[7]). Es entsteht eine Verbindung, aus der Ca mit CO_2 nicht mehr abgeschieden werden kann[8]). Kocht man gleiche Mengen Zucker und trocknen gelöschten Kalk mit einem sechsfachen Gewicht Wasser unter Luftdurchleitung, so tritt vollkommene Zerstörung ein unter Bildung organischer Säuren (Essigsäure, Milchsäure usw.)[9]). — $Ba(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$: Es entstehen dieselben Verbindungen und Zersetzungen wie mit $Ca(OH)_2$. — Zucker und Kohlensäure: Kohlensäure wirkt auf Zucker in Lösungen invertierend, besonders in der Wärme und unter Druck[10]). — Zucker und Salzsäure: Gasförmige HCl wirkt auf den Zucker unter Bildung von Ulminsäure und Caramelin ein[11]). Konz. HCl wirkt verkohlend. Verdünnte HCl wirkt invertierend, wobei Licht und Wärme fördernd wirken. Die Inversion hängt nur von dem Mengenverhältnis zwischen Säure und Wasser ab, nicht von dem vorhandenen Zucker[12]). Anhaltendes Kochen mit HCl bewirkt Zersetzung unter Bildung von HCOOH, Lävulinsäure und Humusstoffen (CO_2, Furol)[13]). — Zucker + HBr[14]) und Zucker + HF[14]): wie HCl. — Zucker + H_2SO_4: Konz. H_2SO_4, Zucker löst sich in der Kälte darin unzersetzt auf[15]), in der Wärme tritt völlige Zersetzung ein (Verkohlung); hierbei entstehen CO, CO_2, SO_2, Furol, auch Benzol-Tetracarbonsäure

---

[1]) Schützenberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 65 [1858]. — Thénard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **52**, 444 [1861]. — Schonbrodt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **52**, 1071 [1861]. — Laborde, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **78**, 82 [1874]. — Payer, Deutsche Zuckerind. **161**, 159.

[2]) Strohmer u. Fallada, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **35**, 168 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1819.

[3]) Gottlieb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 121.

[4]) Emmerling u. Loges, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 837 [1883]. — Isaac, Chem. News **66**, 39 [1893].

[5]) Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 347 [1871]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 66 [1889]. — Sostmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **22**, 173 [1872]. — Berendes, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **22**, 291 [1872]. — Eißfeldt u. Follenius, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **27**, 727 [1877]. — Dubrunfaut, Sucrerie indigène **14**, 8. — Bodenberger, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **36**, 12 [1886]. — Croß u. Bevan, Chem. Centralbl. **1893**, 407.

[6]) Pelouze, Annales de Chim. et de Phys. [2] **48**, 301. — Daniell, Annales de Chim. et de Phys. [2] **10**, 219.

[7]) Daubrawa, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **15**, 507 [1865]. — Degener, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 368 [1882]. — Ließe, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **10**, 556 [1893].

[8]) Ließe, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **10**, 566 [1893]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 280 [1890].

[9]) Niedschlag, Deutsche Zuckerind. **12**, 159. — Beythien u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 918 [1889]. — Tollens u. Schöne, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 978 [1900]. — Isaac, Chem. News **66**, 39 [1893].

[10]) Malaguti, Journ. de Pharm. et de Chim. [2] **21**, 447. — Lund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 277 [1876]. — Scheibler, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **23**, 397 [1873]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1823 [1880]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **30**, 812 [1880].

[11]) Boullay, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 172 [1895].

[12]) Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1696 [1880]. — Borntraeger, Zeitschr. f. angew. Chemie **1893**, 600; **1894**, 351. — Mategczek, Chem.-Ztg. **21**, 465 [1897]. — Soxhlet, Journ. f. prakt. Chemie **21**, 229 [1896]. — Gillot, Chem. Centralbl. **1901**, 377.

[13]) Berthelot u. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 711 [1894]. — Windisch, Chem.-Ztg. **24**, 7 [1900]. — Tollens, Kröber u. Rimbach, Zeitschr. f. angew. Chemie **1902**, 508.

[14]) Herzfeld u. Paetow, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 678 [1891].

[15]) Eschbaum, Chem. Centralbl. **1897**, 688.

$C_6H_2(COOH)_4$ [1]). Verdünnte H_2SO_4 bewirkt in der Kälte schwache, in der Wärme starke Inversion[2]). Längeres Kochen bewirkt auch hier Zersetzung unter Bildung von Ameisensäure[3]). — Zucker + schweflige Säure: Bis 30° geringe, von da ab sich steigernde Inversionswirkung, besonders bei Sauerstoffzutritt[4]). — Zucker + HNO_3: Auch hier tritt Inversion und zwar schon durch geringe Mengen ein. In der Wärme entstehen, unter NO_2-Entwicklung, Zuckersäure, d-Weinsäure, Traubensäure, Cassonsäure und Oxalsäure. Auch die Entwicklung von Blausäure wurde beobachtet[5]). — Zucker + $KMnO_4$[6]): Es tritt Reduktion besonders in der Wärme ein, anfangs zu mangansaurem Kalium, späterhin zu MnO und MnO_2. Der Zucker wird zu CO_2, HCOOH, CH_3COOH und COOH—COOH oxydiert; nach Maumené[7]) sollen Zwischenprodukte (Diepinsäure, Triepinsäure, Hexenensäure und Hexepinsäure) entstehen, deren Vorkommen aber noch nicht erwiesen ist. — Zucker + H_3PO_4: Auch hier tritt, wenn auch langsamer, Inversion ein; dabei entstehen in der Wärme auch HCOOH und Furol[8]). — Zucker und organische Säuren: Diese bewirken, je nach ihrer Stärke, raschere oder langsamere Inversion unter Bildung von Nebenprodukten. — Zucker und d- und l-Camphersäure sowie Campher-β-sulfosäure: die Antipoden hydrolysieren gleich schnell[9]). — Zucker + $Zn(OH)_2$ + NH_3: Langsame Gelbfärbung, aber kein Niederschlag; es wird also kein Methylimidazol gebildet[10]). — Bei der Einwirkung des elektrischen Stromes und durch Photokatalyse, ferner durch ultraviolette Strahlen zerfällt Saccharose in Glucose und Lävulose[11]). Eine 10 proz. Lösung, 10 Stunden der Einwirkung einer Lampe von 110 Volt bei 80—90° ausgesetzt, liefert 45% CO, 8% CH_4, 47% H_2, 16% CO_2[11]).

Gärung. a) Alkoholische Gärung[12]): Direkt ist der Rohrzucker nicht vergärbar; aber durch ein in der Hefe vorhandenes Ferment, Invertin, wird er in Glucose und Lävulose gespalten und ist dann der alkoholischen Gärung fähig. Wie bei Glucose entstehen neben Alkohol und CO_2, Glycerin- und Bernsteinsäure. Aus 100 g Rhorzucker entstehen mit Bierhefe bei 34°[13]) 51,11 g Alkohol, 49,05 g CO_2, 3,96 g Glycerin- und Bernsteinsäure, 1,01 g Fett und Cellulose. Auch Hefenzymase[14]) wirkt vergärend bis zu Lösungen von 30%. Unter den Schimmelpilzen gibt es einige, die wegen ihres Gehaltes an invertierendem Ferment alkoholische Gärung hervorzubringen vermögen, z. B. Minor racemosus, Minor javanicus, Penicillium

[1]) Filhol, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 219. — Marchand, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **60**, 262. — Simmler, Chem. Centralbl. **1862**, 378. — Cross u. Bevan, Chemical Society **38**, 667 [1880]. — Giraud, Bulletin de la Soc. chim. [3] **1**, 389 [1889].

[2]) Körner, Chem. Centralbl. **1897**, 689. — Burkhard, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **14**, 176 [1885].

[3]) Lieben, Monatshefte f. Chemie **19**, 347 [1898].

[4]) Leyde, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **1**, 365 [1850]. — Melsens, Deutsche Zuckerind. **114**, 379. — Bodenbender u. Berendes, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **23**, 21 [1873]. — Prinsen-Geerlings, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 302 [1894]. — Stiepel, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 746 [1896]. — Aulard, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **14**, 171 [1897].

[5]) Heintz, Poggend. Annalen **61**, 315. — Hornemann, Journ. f. prakt. Chemie [1] **89**, 300 [1864]. — Burls, Evans u. Desch, Chem. News **68**, 75 [1899].

[6]) Brunner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 524, 542 [1879]. — Heyer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 609 [1882]. — Maumené, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 1038 [1886]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3060 [1893]. — Tollens u. Feilitzen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2581 [1897].

[7]) Maumené, La Sucrerie indigène **45**, 447.

[8]) Emmel, Journ. f. prakt. Chemie [1] **12**, 120.

[9]) E. Fischer, Z. f. physiol. Chem. **26**, 83 [1898]. — Caldwell, Proc. Roy. Soc. **74**, 184 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1609.

[10]) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 799 [1907].

[11]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 305 [1908]; **17**, 270 [1909]; **29**, 279 [1910]. — Berthelot u. Gaudechon, Acad. des Sc. 1. August 1910; Chem.-Ztg. **34**, 925 [1910].

[12]) Rose, Journ. f. prakt. Chemie [1] **23**, 393. — Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **23**, 38 [1846]. — Baudrimont, Journ. f. prakt. Chemie [1] **14**, 334] — Pasteur, Annales de Chim. et de Phys. [3] **58**, 329 [1860]. — Kosutany, Landw. Versuchsstationen **49**, 173. — Tollens u. Stone, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **36**, 231, 235 [1886]; **38**, 1156 [1888]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1566 [1888]. — Will, Chem. Centralbl. **1893**, II, 690. — Trautland u. Armstrong, Proc. Chem. Soc. **19**, 209 [1903]; Journ. of Chem. Soc. **83**, 1305 [1903]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 86.

[13]) Jodlbauer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 308 [1888].

[14]) Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1084, 1090 [1898].

glaucum, Aspergillus niger usw.[1]). — b) Milchsäure- und Buttersäuregärung: Diese Gärungen[2]) verlaufen wie beim Traubenzucker (s. diesen). Auch hier muß der Rohrzucker erst invertiert werden, damit er der Gärung fähig wird. — c) Schleimige Gärung[3]): Sehr verschiedenartige Ursachen können die schleimige Gärung bewirken. Am verbreitetsten ist wohl als deren Erreger der Micrococcus gelatigenosus. Über weitere Einzelheiten s. Lippmann[4]).

Derivate: Saccharase-tetranitrat $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$. Es entsteht durch allmähliche Einwirkung von gepulvertem Zucker auf ein Gemisch konz. H_2SO_4 und rauchender HNO_3[5]). Weiße, talgartige Masse; fadenziehend. Schmelzp. 20°. Explosiv (Wärme). Unlöslich in Wasser, löslich in Ölen, Alkohol, Äther. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten zerfließliche Krystalle.

Saccharose-octonitrat $C_{12}H_{14}(NO_2)_8O_{11}$. 25 g feinst zerriebener Zucker werden eingetragen in ein Gemisch von 50 g H_2SO_4 (spez. Gew. 1,84) und 25 g HNO_3 (spez. Gew. 1,53); die abgeschiedene Masse wird mit H_2O ausgeknetet. Löslich in Wasser, abs. Alkohol, bei 30° wachsweich. In der Wärme explosiv[6]). Kleine krystallinische Kügelchen. Schmelzp. 29—30°, Zersetzungspunkt 131°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +52,3°$ (Alkohol, c = 3,4). Die Verbindung reduziert[7]).

Saccharose-schwefelsäure $C_{12}H_{22}O_{10}OSO_3$. 90 g Rohrzucker werden mit 80 g KOH in 200 ccm H_2O gelöst und auf 60—70° erwärmt. In diese Lösung trägt man allmählich 64 g Kaliumpyrosulfat innerhalb 8 Stunden ein. Nach 12 Stunden neutralisiert man und fällt mit Ba-Acetat. Das Filtrat davon wird im Vakuum eingeengt. Dann wird mit Bleiessig und Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird bei Gegenwart von $BaCO_3$ mit H_2S zerlegt, das eingeengte Filtrat wird in Alkohol eingetropft. Das Ba-Salz, $C_{12}H_{20}O_{10}OSO_3$,
—Ba—
ist ein weißes, wasserlösliches Pulver. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{29} = +26,09°$ (0,4426 g gelöst zu 10,2117 g). — Ca-Salz $C_{12}H_{20}O_{10}OSO_3$.
—Ca—
Gärung ist nicht vorhanden[8]).

Saccharose-monoacetat $C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$. Bildet sich aus 1 T. Zucker + 0,5 T. Essigsäureanhydrid in der Wärme; nachher Fällen durch Äther[9]). Weiße, amorphe Masse. Löslich in H_2O, Alkohol.

Saccharose-tetraacetat $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$. Bleibt bei der Ätherfällung des Monoacetates in Lösung.

Saccharose-heptaacetat $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_7O_{11}$. Entsteht aus Zucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Wärme. Weiße Masse, unlöslich in Äther[9]).

---

[1]) Bail, Flora **1857**, 417. — Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1540 [1875]. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **97**, 1000 [1883]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 454 [1897]. — Wehmer, Chem.-Ztg. **24**, 334 [1900]. — Behrens, Chem. Centralbl. **1898, II**, 1027. — Grüß, Chem.-Ztg. **23**, 102 [1889]. — Martinand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 808 [1900].

[2]) Lindner, Chem. Centralbl. **1887**, 1507. — Grillone, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 217 [1872]. — Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 89 [1873]. — Hueppe, Chem. Centralbl. **1884**, 315. — Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 867 [1882]; **17**, 1188 [1884]. — Strohmer, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **20**, 7 [1891]. — Teixeira-Mendès, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **3**, 50 [1885]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **14**, 218 [1885]. — Bourquelot, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 399 [1896]. — Péré, Chem. Centralbl. **1898**, 518. — Henneberg, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **30**, 1065 [1902]. — Leichmann u. Bazarewski, Chem. Centralbl. **1900, II**, 56. — Schardinger, Chem. Centralbl. **1903, II**, 1198.

[3]) Bräutigam, Chem.-Ztg. **15**, 230 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 863 [1892]; Chem. Centralbl. **1892, II**, 648. — Ritzert, Chem. Centralbl. **1892**, 236. — Happ, Chem. Centralbl. **1894**, 161. — Bockhout, Chem. Centralbl. **1900**, 919.

[4]) Vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1904**, II.

[5]) Schönbein, Poggend. Annalen **70**, 104. — Sobrero, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **24**, 247 [1846]. — Knop, Journ. f. prakt. Chemie [1] **56**, 334 [1852]. — Carey Lea, Bulletin de la Soc. Chim. [2] **10**, 455 [1868].

[6]) Elliot, Amer. Chem. Soc. **4**, 147 [1882]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 890 [1882].

[7]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

[8]) Neuberg u. Pollak, Biochem. Zeitschr. **26**, 226 [1910]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2060 [1910].

[9]) Schützenberger, Bulletin de la Soc. chim. [1] **12**, 204 [1865]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **61**, 485 [1865].

Saccharose-octoacetat $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. Bildet sich 1) aus 1 T. Zucker, 4 T. Essigsäureanhydrid und 2 T. wasserfreiem Na-Acetat beim Kochen[1]). 2) Aus Zucker mit Chloracetyl beim Kochen und nachherigen Umkrystallisieren aus Alkohol (96 proz.). Weiße Nadeln. Schmelzp. 67°. Geschmack bitter. Spez. Gew. 1,27 (16°). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D$ = ca. + 38,36°. Unlöslich in H_2O, löslich in Äther, Alkohol. Das Octoacetat reduziert nicht.

Saccharose-pentabenzoat $C_{12}H_{17}(C_7H_2O)_5O_{11}$. Entsteht aus Zuckerlösung (10 proz.) mit Benzoylchlorid + NaOH[2]). Krystallinisches Pulver. Schmelzp. 106°. Löslich in Alkohol.

Saccharose-hexabenzoat $C_{12}H_{16}(C_7H_2O)_6O_{11}$. Bildet sich aus 5 g Zucker in 15 g H_2O + 30 ccm Benzoylchlorid + 210 ccm NaOH (10 proz.) beim Schütteln[3]). Weiße Krystalle. Schmelzp. 109°. Löslich in Alkohol.

Saccharose-heptabenzoat $C_{12}H_{15}(C_7H_2O)_7O_{11}$. Amorph. Schmelzp. 98°[4]).

Saccharose-propionaldehyd $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot C_3H_6O$. Der Zucker wird in essigsaurer Lösung (97—98%) mit Propionaldehyd (einige Tropfen) versetzt[5]). Farblose Masse, hygroskopisch. Löslich in Eisessig, unlöslich in Äther, Alkohol.

Saccharose-valeraldehyd $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot C_5H_{10}O$
Saccharose-butylaldehyd $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot C_4H_8O$
Saccharose-anisaldehyd $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot C_8H_8O_2$
Saccharose-zimtaldehyd $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot C_9H_8O$
Saccharose-önanthol $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot C_7H_{14}O$
Saccharose-aceton $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot C_3H_6$
Saccharose-furol $C_{12}H_{12}O_{11} \cdot C_5H_4O_2$
Saccharose-campher $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot C_{10}H_{16}O$

} Die Darstellung ist dieselbe wie beim Saccharose-propionaldehyd (s. dieses)[5]).

Saccharose-phosphorsäure $C_{12}H_{21}O_{11}O \cdot PO_3Ca$. Die freie Säure zerfällt, ihre Salze sind sehr beständig. 180 g Rohrzucker, gelöst in 2 l Wasser und 115 g frisch geglühter Ätzkalk werden eisgekühlt tropfenweise mit 71 g Phosphoroxychlorid und 250 ccm Chloroform versetzt. Weißes, luftbeständiges Pulver, leicht löslich in Wasser. Schwermetalle fällen nicht. Die Verbindung reduziert nicht und gärt nicht[6]). Die Drehung ist $[\alpha]_D^{26} = + 42{,}91°$ (0,9299 g in 10,0 ccm)[7]).

Octomethyl-saccharose. Sirup. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +51{,}5°$ (c = 5,146 in Methylalkohol)[8]).

Alkali-saccharate $C_{12}H_{21}KO_{11}$ und $C_{12}H_{21}NaO_{11}$[9]). Diese Verbindungen entstehen aus alkoholischen Zuckerlösungen mit konz. Laugen. Frisch gefällt sind sie gelatinös. Geschmack nicht süß. Löslich in Wasser, Weingeist, unlöslich in abs. Alkohol, bei 97° Bräunung (Zersetzung). Wässerige Lösungen der Alkali-Saccharate lösen viele Metalloxyde; mit CO_2 tritt Rückbildung von Zucker und Bildung von Carbonat ein[9]). — Die Alkalisaccharatlösungen zeigen, intravenös oder subcutan injiziert, bedeutende Heilwirkungen, wenn das Herz nur schwach und langsam arbeitet, da sie eine bedeutende Beschleunigung der erschlafften Muskelarbeit herbeiführen können, und zwar besonders bei Fällen von Blutleere und Atemnot[10]).

Saccharoseammoniak. Das Vorhandensein dieser Verbindung ist nicht sichergestellt[11]),

---

[1]) Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 267 [1880]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 422 [1887]. — Demole, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **89**, 481 [1879]. — Law, Chem.-Ztg. **32**, 365 [1908].

[2]) Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 330 [1890].

[3]) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3220 [1886]. — Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 398 [1889].

[4]) Panormoff, Chem. Centralbl. **1891**, II, 853; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **1891**, 375.

[5]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 19 [1888].

[6]) Neuberg u. Pollak, Biochem. Zeitschr. **23**, 517 [1910].

[7]) Neuberg u. Pollak, Biochem. Zeitschr. **26**, 514 [1910].

[8]) Purdie u. Irvine, Journ. Chem. Soc. **87**, 1022 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 760.

[9]) Rollo, Annales de Chim. et de Phys. [2] **25**, 48. — Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 71 [1841]. — Soubeyran, Journ. de Pharm. et de Phys. [3] **1**, 649. — Thomson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1647 [1881]. — Brendeke, Archiv d. Pharmazie [2] **29**, 71 [1881]. — Pfeiffer u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 297 [1841]. — Gunny, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **21**, 338 [1888].

[10]) Schücking, Die Deutsche Zuckerind. **26**, 1850.

[11]) Wilcox, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1035. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 579 [1884].

NaCl und KCl-Verbindungen des Rohrzuckers: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl + 2\,H_2O$. Bildet sich aus 15 T. NaCl + 85 T. Zucker beim Stehen über konz. H_2SO_4 [1]). Rhombische Krystalle. Spez. Gew. 1,574 (15°). Bei 180° tritt Zersetzung ein.

$2\,(C_{12}H_{22}O_{11}) \cdot 3\,NaCl + 4\,H_2O$. Entsteht aus Zucker mit überschüssigem NaCl. Harte Krystalle[2]).

$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot KCl + 2\,H_2O$. Rhombische oder monokline Krystalle. Nicht zerfließlich[3]).

Jodnatriumverbindung $2\,(C_{12}H_{22}O_{11}) \cdot 3\,NaJ + 3\,H_2O$. Bildet sich stets beim Vermengen von Zuckerlösungen mit NaJ. Monokline, farblose Krystalle[2]).

Jodkaliumverbindung $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot KJ + 2\,H_2O$ [4]). Darstellung s. o. beim Jodnatrium.

Bromnatriumverbindung $2\,(C_{12}H_{22}O_{11}) \cdot 2\,NaBr + 3\,H_2O$. Kleine weiße Nadeln[2]).

Li-Verbindungen: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot LiCl + 2\,H_2O$ [4]), $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot LiBr + 2\,H_2O$ [4]), $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot LiJ + 2\,H_2O$ [4]) } Entstehen aus Zuckerlösungen mit dem entsprechenden Li-Salz im Überschuß.

Ba-Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$ [5]). Es entsteht aus 500 g Zuckerlösung (6 proz.) + 100 g $Ba(OH)_2$-Lösung (20 proz.) beim Aufkochen[6]). Ferner stellt man diese Verbindung dar aus Zucker + Bariumsulfid:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,BaS + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + BaO + Ba(SH)_2 \text{ [7]}.$$

$$C_{12}H_{22}O_{11} + BaS + NaOH = C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO + NaSH,$$

$$C_{12}H_{21}NaO_{11} + BaS + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO + NaSH \text{ usw.}$$

Krystalle. Reaktion alkalisch, die Verbindung zieht CO_2 an. Geschmack ätzend. Beständig bis 200°. In kaltem H_2O etwas löslich, unlöslich in Alkohol, Methylalkohol. Der elektrische Strom wirkt kaum ein[8]). Es ist nicht giftig[9]). In der Wärme tritt Spaltung zu Essigsäure und Milchsäure ein[10]). Mit CO_2 ist nicht alles Ba entfernbar. Synanthren verhindert die Fällung des Ba-Saccharates[11]). Stärke- und Dextrinlösungen werden durch Ba-Saccharat gefällt.

$2\,(C_{12}H_{22}O_{11})BaO$ [12]), $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,BaO$ [13]) } Diese Verbindungen wurden gelegentlich erhalten, näheres ist nicht bekannt geworden.

$2\,C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaCl_2$, $2\,C_{12}H_{22}O_{11}BaBr_2$, $2\,C_{12}H_{22}O_{11}BaJ_2$ } Diese Verbindungen entstehen beim Zusammenbringen der Komponenten[14]).

Sr-Verbindungen. Sr-monosaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO + 5\,H_2O$ [15]). Entsteht aus konz. Zuckerlösung und siedend gesättigter $Sr(OH)_2$-Lösung beim Mischen (Impfen!). Weiße Warzen (blumenkohlartig) oder Nadeln, die leicht zerfallen (in Pulver). Bildet übersättigte Lösungen.

Anderthalbbasisches-Sr-saccharat $3(C_{12}H_{22}O_{11}) \cdot 2\,SrO$. Bildet sich beim Abkühlen feuchten Sr-Bisaccharates (s. dieses) ohne Wasserzusatz[15]). Löslich in Wasser; zersetzt sich allmählich zum Monosaccharat.

---

1) Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 71 [1841]. — Maumené, Bulletin de la Soc. chim. [2] **15**, 1 [1871].

2) Gill, Chem. News **23**, 300 [1871]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **21**, 293 [1871].

3) Maumené, Bulletin de la Soc. chim. [2] **19**, 289 [1871]. — Violette, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **76**, 485 [1873]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **23**, 345 [1873].

4) Gauthier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1259 [1903]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 436.

5) Soubeyran, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **1**, 469. — Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **67**, 125 [1837].

6) Strohmeyer, Archiv d. Pharmazie [3] **25**, 229 [1887]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 945 [1887].

7) Dubrunfaut u. Leplay, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **2**, 243 [1885].

8) Scheermesser, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 409 [1889].

9) Frerichs, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **9**, 227 [1859].

10) Dubrunfaut u. Leplay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **32**, 498 [1851]. — Wackenroder, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **16**, 317 [1886]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **6**, 232 [1837]; **7**, 106 [1837]. — Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie **1889**, 232.

11) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 50 [1893].

12) Brendeke, Archiv d. Pharmazie [2] **29**, 73].

13) Soubeyran, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **14**, 648 [1842].

14) Gauthier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1259 [1903]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 436.

15) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 984 [1883]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **9**, 83 [1882]; **10**, 143, 229 [1883]; **16**, 2 [1886].

Strontium-bisaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,SrO$. Entsteht beim Kochen von Zuckerlösungen mit Zusatz von überschüssigem $Sr(OH)_2$ [1]). Krystallinische Masse, die beim Kochen zu Boden sinkt. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Zuckerwasser, Salmiaklösung, unlöslich in Alkohol, Alkalien. Elektrolytisch kaum angreifbar[2]). Physiologisch ist die Verbindung ungiftig[3]).

Ca-Verbindungen. Ca-monosaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO + 2\,H_2O$, resp. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$ [4]). Bildet sich aus molekularen Mengen Zucker und Kalk, durch Fällen mittels Alkohol[5]). Verlust des Krystallwassers tritt bei 100° ein. Amorphe Masse, bei 150° zersetzlich. Löslicher in der Kälte als in der Wärme in H_2O, in abs. Alkohol unlöslich. Beim Kochen tritt Zerfall ein nach folgender Gleichung: $3\,C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO = C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3\,CaO + 2\,C_{12}H_{22}O_{11}$.

Anderthalbbasisches Calcium-saccharat $2\,(C_{12}H_{22}O_{11}) \cdot 3\,CaO$. Diese Verbindung bildet sich entweder aus Zucker 1 T. (mit $^1/_2$ T. H_2O befeuchtet) + Ätzkalk 1 T., durch Lösen in H_2O und Ausfällen mit Alkohol[6]) oder aus 13 T. Zucker + 2 T. Ätzkalk + Wasser, durch Verdunsten im Vakuum[7]). Man erhält sie auch aus konz. Zuckerlösung durch Zugabe von Ätzkalk bis zur Sättigung und nachheriges Ausfällen durch Alkohol[8]). Anfangs gallertig, später fest, zerreiblich zu Pulver, bei 100—110° Gelblichfärbung. Löslich in Wasser.

Ca-bisaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,CaO$ [9]). Bildet sich 1) aus 1 T. Zucker + 12 T. Kalk + H_2O, durch Fällen mit Alkohol. 2) aus 1 T. Zucker + 2 T. Kalk + Alkohol (65 proz.) in der Wärme (60°). 3) aus 1 T. Monosaccharat + 1 T. Trisaccharat in der Wärme. Weiße Krystalle. Löslich in Wasser, Zuckerwasser. Beim Kochen tritt Zerfall in Monosaccharat und Trisaccharat ein.

Ca-trisaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3\,CaO + 3\,H_2O$ [10]). Bildet sich aus den Mono- bzw. Bisaccharaten in der Wärme. Ferner entsteht es aus 1 Mol. Zucker (in Alkohol) + 3 Mol. Kalk. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Zuckerwasser, wenig löslich auch in Alkohol, Glycerin. Weiße Flocken, beim Trocknen harte, feste Massen. Es ist trocken aufbewahrt sehr lange haltbar, sonst tritt allmählich Zersetzung ein[11]).

Ca-tetrasaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 4\,CaO$ (?) [12]). Entsteht aus alkoholischer Zuckerlösung + alkoholischer Kalkmilch (Alkoholkonzentration insgesamt 68—72°) bei niedriger Temperatur[13]).

[1]) Stammer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **12**, 440 [1872]. — Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **6**, 49 [1881]; **10**, 143, 229 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2945 [1882]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 867 [1881]. — Sidersky, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **3**, 240 [1886]. — Wolfmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **52**, 587 [1902]. — Lebaudy, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **13**, 39 [1884].

[2]) Scheermesser, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 409 [1889].

[3]) Laborde, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **22**, 634 [1893]. — Weiske, Landw. Jahrbücher **23**, 119.

[4]) Daniell u. Cruikshank, Allgem. Journ. d. Chemie **1**, 567; **3**, 389. — Péligot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **6**, 232 [1838]; **7**, 106 [1839]; **32**, 333 [1851]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **54**, 377 [1859]. — Benedikt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 413 [1873]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **23**, 417 [1873]. — Degener, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 371 [1882]. — Kroupa, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 954 [1881]. — Scholvien, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **12**, 231 [1884]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **36**, 117 [1886]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2764 [1883]; Chem.-Ztg. **1883** 1377.

[5]) Lippmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 590 [1881]; **33**, 880 [1883].

[6]) Brendeke, Annales de Chim. et de Phys. [2] **29**, 73.

[7]) Soubeyran, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **43**, 229 [1842]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **14**, 648 [1842].

[8]) Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **54**, 384 [1859].

[9]) Boivin u. Loiseau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **59**, 1073 [1864]; **60**, 164 [1865]; Annales de Chim. et de Phys. [4] **6**, 203 [1865]. — Lippmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **33**, 883 [1883].

[10]) Seyffart, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **3**, 178 [1879]. — Strohmeier, Chem.-Ztg. **1887** 91.

[11]) Bracoundt, Annales de Chim. et de Phys. [2] **68**, 337. — Bodenberger, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **14**, 857 [1874]. — Stammer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **30**, 769 [1880]. — Behagel, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 797 [1881]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3057 [1893].

[12]) Wolters, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **10**, 287, 298 [1883]. — Degener, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 283 [1884].

[13]) Stutzer u. Sostmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 85 [1884].

Ca-hexasaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 6\,CaO$[1]. Entsteht beim Entwässern einer Mischung von Trisaccharat und Ätzkalk mit Alkohol.

$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaBr_2 + 3\,H_2O$, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaJ_2 + 3\,H_2O$ } Diese Verbindungen entstehen beim Zusammmenbringen der Komponenten[2].

$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,CaO \cdot CaSO_4$. Krystallnadeln. Wenig löslich in Wasser. In warmem Wasser aufgeschwemmt, wird sie in ein in $Ca(OH)_2$ lösliches Ca-Saccharat und $CaSO_4$ zerlegt[3].

Alle Ca-Verbindungen des Rohrzuckers geben beim Einleiten von CO_2 sogenannte Zuckerkalkcarbonate mit wechselnden Mengen CO_2 als gallertige, später krystallinisch werdende Massen[4].

Magnesium-saccharat. Das Vorkommen ist noch nicht sichergestellt[5].

Eisen-saccharate: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot FeO$. Entsteht beim Eindampfen einer eisenhaltigen Zuckerlösung[6]. Amorph. Unlöslich in Alkohol. Mit H_2S ist das Fe ausfällbar.

$C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,Fe_2O_2(OH)_2$ und $3\,C_{12}H_{22}O_{11} + 5\,Fe_2O_2(OH)_2$. Bildet sich aus frisch gefälltem $Fe(OH)_3$ + Zuckersirup beim Einkochen[7].

Außerdem sind viele Eisensaccharate, die alkalihaltig sind, die aber keiner einheitlichen Formel entsprechen, bekannt[8].

Cu-saccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CuO$. Bildet sich bei der Dialyse von $CuCl_2$, Alkali und Rohrzucker[9]. Gelatinös, zieht CO_2 an; wird beim Kochen nicht verändert.

Cu-saccharat $2\,C_{12}H_{21}KO_{11} \cdot CuO$. Entsteht aus Kupferoxyd, $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$ in alkalischer Lösung mit Zuckerwasser[10].

Blei-saccharate. Zweibasisches Blei-saccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,PbO$[11]. Entsteht aus alkalischer Zuckerlösung unter Zugabe von Bleioxyd (1 T. Zucker, 1 T. Alkali, 1 T. PbO) nach mehreren Stunden[12]. Es bildet sich ferner aus Zuckerlösung mit überschüssigem PbO beim Digerieren[13]. Grob krystallinisch, in der Wärme (60°) in Alkalien löslich. Durch CO_2 tritt Zerlegung ein.

Blei-saccharat $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11} + 5\,H_2O$. Bildet sich aus 1 Mol. Zucker + 2 Mol. Bleioxyd + 2 T. H_2O[14]. Feine Nadeln. Bei 125° tritt H_2O-Verlust ein, bei noch höherer Temperatur Zersetzung. Schwer löslich in H_2O, leicht löslich in Säuren und Zuckerlösungen.

Dreibasisches Blei-saccharat $C_{12}H_{16}Pb_3O_{11}$[15]. Es bildet sich 1) aus einer Zuckerlösung + einem Überschuß von Bleiessig (in NH_3, NaOH oder KOH gelöst). 2) Aus einer

---

[1] Soubeyran, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **1**, 469. — Péligot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **32**, 333 [1851]. — Horsin-Déon, Bulletin de la Soc. chim. [2] **17**, 155 [1885].

[2] Gauthier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1259 [1903]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 436.

[3] Kassner, D. R. P. 163 443; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1400.

[4] Boivin u. Loiseau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **60**, 164 [1865]. — Boner, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **17**, 627 [1888]. — Horsin-Déon, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **8**, 654 [1891]; **11**, 676 [1898]. — Weißberg, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **16**, 180 [1898]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **48**, 409 [1894]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 701 [1899].

[5] Dubreul, Journ. de fabr. de sucre **13**, 27. — Benedikt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 413 [1873]. — Bernard u. Ehrmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 93 [1877].

[6] Gladstone, Journ. de Pharm. et de Chim. [2] **27**, 376. — Graham, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **121**, 52 [1861]. — Grimaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **98**, 1485 [1884].

[7] Athenstädt, Chem.-Ztg. **14**, 840 [1890]. — Athenstädt u. Redeker, Chem. Centralbl. **1896**, II, 982. — Keutmann, Chem.-Ztg. **17**, 229 [1893]. — Evers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 474 [1894]. — Unger, Chem.-Ztg. **25**, 63 [1901].

[8] Fromm u. Loof, Chem.-Ztg. **21**, 20, 64 [1887]. — Traub, Chem.-Ztg. **11**, 1226 [1887]; Chem. Centralbl. **1887**, 1402. — Samojloff, Chem. Centralbl. **1894**, 513. — Schmidt, Archiv d. Pharmazie **1888**, 137. — Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. [2] **42**, 206 [1884]. — Stahlschmidt, Chem.-Ztg. **21**, 765 [1897]; Zeitschr. f. angew. Chemie **1902**, 977.

[9] Graham, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **121**, 51 [1862].

[10] Bullnheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1453 [1898].

[11] Mulder, Journ. f. prakt. Chemie [1] **19**, 187. — Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **32**, 498 [1851]. — Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 103 [1849].

[12] Wohl, Deutsche Zuckerindustrie **25**, 1125.

[13] Berzelius, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **8**, 528 [1839].

[14] Wohl, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **35**, 174 [1895]. — Kassner, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **35**, 166 [1895]. — Strohmeyer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 947 [1887].

[15] Boivin u. Loiseau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **1865**, 60. — Weisberg, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **20**, 54 [1888].

Zuckerlösung — Bleizuckerlösung + Alkohol; beim Verdunsten. Weiße Flocken. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Zuckerwasser; durch CO_2, ebenso durch H_2S wird es zerlegt[1]).

Quecksilber-saccharat $2\,C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl \cdot HgCl_2$ [2]). Entsteht beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung der Bestandteile. Krystalle. Beim Kochen zersetzt sich die Verbindung.

Borax-verbindungen. Sie entstehen aus den Komponenten beim Verdunsten[3]).

Trehalose.

Mol.-Gewicht 342.

Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,H_2O.$$

Vorkommen: Die Trehalose ist zuerst im Mutterkorn[4]) (in den Sklerotien von Claviceps purpurea) entdeckt worden. Ferner kommt sie in vielen Pilzarten[5]), besonders zu gewissen Zeiten des Wachstums vor. Endlich beobachtet man sie in der Trehala-Manna[6]) (vielleicht vorgebildet als Trehalum).

Darstellung: Die Trehala-manna oder die entsprechenden Pilze werden mit Alkohol gekocht und filtriert. Dabei scheidet sich im Filtrat der Zucker aus (Reinigung mittels Bleiessig und H_2S)[7]). Wiederholtes Umkrystallisieren aus 80proz. Alkohol[7]).

Nachweis: Der Nachweis geschieht durch die charakteristischen Krystalle, und durch die Größe des Drehungsvermögens[8]).

Physiologische Eigenschaften: Wird Trehalose unter die Haut injiziert, so werden 80—90% verwertet und nur verhältnismäßig wenig wird wieder ausgeschieden[9]). Vom Magen und Darm aus wird dieser Zucker nur sehr schwer assimiliert[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombische Prismen. Achsenverhältnis $a : b : c = 0{,}6814 : 1 : 0{,}4171$; $\beta = 111°\,31'$[10]). Schmelzp. 96,5—97,5°. Rasch erhitzt tritt bei 130° Krystallwasserverlust ein und die Trehalose schmilzt nach dem Erstarren jetzt erst bei 200°. Löslich in H_2O, wenig in Alkohol, gar nicht in Äther. Geschmack süß. Sie reduziert nicht[11]). Die Drehung beträgt: $[\alpha]_D = +167°$[4]), $[\alpha]_D = +173{,}3°$[12]), $[\alpha]_D^{20} = +178{,}3°$ ($c = 7{,}2820$)[11]), 197,3°[7]). Drehung des Anhydrids: $[\alpha]_D^{20} = +197{,}1°$[11]), $[\alpha]_D = +197{,}28°$[13]), $[\alpha]_D = +200°$[14]). Die Verbrennungswärme ist: Bei konstantem Volum für 1 g 3947,0 cal., für 1 g-Mol. 1349,9 Cal.; bei konstantem Druck für 1 g-Mol. 1349,9 Cal. Die Bildungswärme ist: 537,1 Cal. Die Verbrennungswärme (für das Hydrat)[15]) ist: Bei konstantem Volum für 1 g 3550,3 cal., für 1 g-Mol. 1345,3 cal.; bei konstantem Druck für 1 g-Mol.

---

[1]) Winter, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 783 [1888]. — Wohl, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **36**, 84 [1896]; **37**, 257 [1896].

[2]) Boullay, Bulletin de la Soc. chim. **12**, 292 [1869].

[3]) Stürenberg, Archiv der Pharmazie **18**, 279 [1869]. — Suillot, Bulletin de la Soc. chim. [2] **25**, 346 [1876].

[4]) Wiggers, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **1**, 173 [1832]. — Mitscherlisch, Journ. f. prakt. Chemie [1] **73**, 68 [1858].

[5]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **55**, 272 [1859]. — Müntz, Annales de Chim. et de Phys. [5] **8**, 60 [1876]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **79**, 1182 [1874]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 451 [1873]. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 568 [1889]; **111**, 578 [1890]; **117**, 826 [1893]; Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **27**, 113. — Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 874 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 37.

[6]) Guibourt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **46**, 1213 [1858]. — Aping, Diss. Dorpat 1885. — Bönning, Diss. Dorpat 1888. — Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1331 [1893]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **30**, 264 [1893]. — P. Harang, Journ. de Pharm. et de Chim. **23**, 471 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 169.

[7]) P. Harang, Journ. de Pharm. et de Chim. **23**, 16 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 404.

[8]) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **24**, 524.

[9]) Voit, Archiv f. klin. Medizin **58**, 558 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, II, 868.

[10]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2320 [1880].

[11]) Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3094 [1893]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 70 [1894]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 947 [1891]. — Schukow, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 818 [1900].

[12]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **55**, 272 [1859].

[13]) Aping, Diss. Dorpat 1883.

[14]) Bönning, Diss. Dorpat 1888.

[15]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

1345,3 Cal. Die Bildungswärme ist: 679,7 Cal. Verdünnte Säuren bewirken Hydrolyse, die jedoch erst nach längerem Kochen vollständig ist. Es entsteht als einziges Reaktionsprodukt nur d-Glucose. HNO_3 oxydiert erst zu Zuckersäure, dann zu Oxalsäure[1]). Alkalien wirken erst bei 170—180° ein unter teilweiser Zersetzung. Da mit Phenylhydrazin keine Verbindung entsteht, ferner Fehlingsche Lösung nicht reduziert wird, sind die Aldehydgruppen nicht mehr als solche vorhanden. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein.

Gärung: Der alkoholischen Gärung unterliegt die Trehalose nicht; manche Hefearten bewirken aber doch eine Vergärung; wahrscheinlich muß, damit die Gärung sich vollziehe, ein Ferment, die Trehalo-Glucase, vorhanden sein[2]). Einige Schimmelpilze bewirken bei Luftabschluß alkoholische Gärung (Minor mucedo, Aethalium septicum usw.)[3]). Auch der Milchsäuregärung kann die Trehalose unterliegen[4]).

Derivate: Trehalose-octonitrat $C_{12}H_{14}O_{27}N_8 = C_{12}H_{14}(NO_2)_8O_{11}$. Rhombische Blättchen, perlmutterglänzend. Schmelzp. 124°. Löslich in Alkohol, Äther, Essigäther; unlöslich in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{18} = +173,8°$ (c = 4, Essigäther). Es reduziert[5]).

Trehalose-diacetat $C_{12}H_{20}O_9(C_2H_3O_2)_2$. Es bildet sich aus Trehalose und Essigsäureanhydrid. Hexagonale Prismen. Schmelzp. 68°. Löslich in Benzol[6]).

Trehalose-octacetat $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$. Bildet sich aus Trehalose und kochendem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinkchlorid. Krystallinisch. Schmelzp. 97°. Mit $Ba(OH)_2$ verseifbar[7]).

Trehalose-tribenzoat. Entsteht beim Behandeln von Trehalose mit Benzoylchlorid. Weiße Nadeln. Schmelzp. 81—83°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, wenig löslich in Petroleum, Ligroin, gar nicht in H_2O [8]).

Trehalose-octobenzoat. Krystallinisch. Schmelzp. 168—170°. Löslich in Äther, Benzol, Alkohol, nicht löslich in H_2O [8]).

Trehalose-octophenylurethan $C_{68}H_{62}O_{19}N_8 = C_{12}H_{14}O_{11}(CONHC_6H_5)_8$. Amorph. Schmelzp. gegen 283° [9]).

Kalk- und Strontianverbindung $2\,C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,CaO$ und $2\,C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,SrO$ [8]). Diese Verbindungen werden aus den kalk- oder strontianhaltigen Lösungen durch Alkohol gefällt.

Isotrehalose.

Künstliche Darstellung aus β-Autobromglucose und Ag_2CO_3 [10]).

Turanose.

Mol.-Gewicht 342.

Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Vorkommen: Turanose ist in der Melezitose neben Glucose enthalten.

Darstellung: Man stellt sie aus der Melezitose durch Inversion dar:

$$\underset{}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Turanose}}{C_{12}H_{22}O_{11}}.$$

1) Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chemie [1] 73, 68 [1858]. — Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 18, 640 [1885]. — Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 26, 3094 [1893]; Zeitschr. f. physiol. Chemie 19, 70 [1894]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 112, 947 [1891]. — Tukomirow, Bulletin des Sc. de Pharmacol. 15, 189 [1908]; Chem. Centralbl. 1908, II, 2045.

2) Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 117, 826 [1893]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 28, 1432 [1895]. — Bau, Chem.-Ztg. 23, 191 [1899]. — Lindner, Chem. Centralbl. 1901, 56, 404. — Dubourg, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 128, 440 [1899]. — Delbrück, Chem.-Ztg. 23, 174 [1899]. — Kalanthar, Zeitschr. f. physiol. Chemie 26, 88 [1898].

3) Müntz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 8, 134 [1875]. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 117, 826 [1893]. — Dubourg, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 128, 440 [1899].

4) Henneberg, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. 30, 1065 [1901].

5) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 21, 68 [1888].

6) Bönning, Diss. Dorpat 1888.

7) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 112, 947 [1891].

8) Schukow, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. 50, 818 [1900].

9) Maquenne u. Goodwin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 138, 633 [1904]; Chem. Centralbl. 1904, I, 1068.

10) E. Fischer u. Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 42, 2776 [1909].

Man erwärmt so lange mit 1 proz. H_2SO_4, bis die Drehung $[\alpha]_D = +63°$ ist, dann neutralisiert man mit $BaCO_3$ und kocht mit Alkohol aus[1]. — Melezitose wird mit 20 proz. Essigsäure 2 Stunden erwärmt, die Säuren werden durch Äther entfernt, die Glucose wird durch Vergären beseitigt, der Sirup mit Alkohol und Äther behandelt zur Entfernung des Glycerins, dann nimmt man mit siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten erhält man Krystalle mit 1/2 Mol. H_2O[2].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, amorphe Masse, hygroskopisch, erweicht bei 65—70°. Löslich in Wasser, Methylalkohol, unlöslich in abs. Alkohol. Das Drehungsvermögen fällt mit steigender Konzentration. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +71,8°$ (5—10 proz. wässerige Lösung). Turanose gärt nicht oder nur schwer. Bei der Hydrolyse mit Säuren entsteht nur d-Glucose. Reduziert. Von Emulsin, Diastase, Hefesaft wird sie nicht angegriffen, durch Hefe nur sehr schwer. Geschmack stark süß. Gegen Brom ist sie beständig, mit Na-Amalgam tritt langsame, vollständige Reduktion ein[2] [3].

Derivate: Turanose-phenylosazon. Man behandelt das Inversionsprodukt der Melezitose direkt mit Phenylhydrazin; das schwer lösliche Glucosazon fällt zuerst aus, aus dem Filtrat beim Erkalten krystallisiert das Turanose-phenylosazon. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp. (rasch erwärmt) 215—220° (Zersetzung). Leicht löslich in heißem H_2O, Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure, Aceton, unlöslich in Äther[4].

Turanose-natrium $C_{12}H_{21}NaO_{11}$. Entsteht aus alkoholischer Turanoselösung mit Na-Äthylat. Hellgelbes, hygroskopisches Pulver[1].

Gentiobiose.

Mol.-Gewicht 342.

Zusammensetzung: 32,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Vorkommen: Gentiobiose ist in der Gentianose neben d-Fructose enthalten[5].

Darstellung: Man stellt sie aus der Gentianose mittels Invertin oder H_2SO_4 dar.

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = \underset{\text{Fructose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Gentiobiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}}\ ^{5)}.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Schmelzp. 190—195°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_{20}^{D} = +9,61$ (c = 3,1186), aber nur im Anfang. Aus Methylalkohol erhält man Krystalle mit 2 Mol. Krystallalkohol. Diese Gentiobiose ist bitter. Schmelzpunkt 85,5—86°, nach dem Entweichen des Alkohols Schmelzp. 189—195°. Mit Emulsin und H_2SO_4 tritt Zerfall in d-Glucose ein. Invertin greift nicht an, ebenso nicht Oberhefe. Gentiobiose reduziert Fehlingsche Lösung.

Derivate: Gentiobiose-phenylosazon. Bildet sich, wie üblich, aus den Komponenten. Schmelzp. 142°[5].

Cellose (Cellobiose).[2]

Mol.-Gewicht 342.

Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Vorkommen: Die Cellose ist in der Natur noch nicht nachgewiesen. Die Cellose ist das einfachste Derivat der Cellulose[6].

Darstellung: Am besten geht man vom Octoacetat (s. dieses) aus. 5 g Acetat werden mit Alkohol befeuchtet, dazu werden 25 ccm Kalihydrat in Alkohol (15 proz.) gegeben, das ab-

[1] Alechin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, Ref. 759 [1889]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **18**, 532 [1889].

[2] Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1424 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 424.

[3] Tanret, Bulletin de la Soc. chim. **35**, 876 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1722.

[4] Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 127 [1893]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2488 [1894].

[5] Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 571 [1900]; **135**, 290, 399 [1901]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **16**, 153 [1901].

[6] Skraup u. König, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1115 [1901]; Monatshefte f. Chemie **22**, 1011 [1901]. — Nastukoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 720, 3589 [1901].

gesaugte Pulver wird mit Alkohol gewaschen, in H_2O gelöst, mit CH_3-COOH neutralisiert, das Filtrat wird eingedampft; der durch Alkohol und Äther ausgefällte Niederschlag wird in H_2O gelöst, die Lösung eingedampft, mit Alkohol versetzt bis zur Krystallisation[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikrokrystallinisch, weiß, bei 180° gelblich, bei 225° Bräunung und Zersetzung. Geschmack schwach süß. Löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol, Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = 26{,}1°$ nach 10 Minuten ($p = 9{,}4766$, $d_4^{20} = 1{,}0387$), $[\alpha]_D^{20} = 33{,}7°$ nach 15 Stunden, konstant. Bei der Hydrolyse entsteht nur d-Glukose. Reduziert, aber gärt nicht.

Gärung und Fermente: Maltase wirkt auf Cellose nicht ein. Mit Aspergillus niger tritt eine Spaltung der Cellose ein; welches Ferment, ob Emulsin oder Trehalase, dabei wirksam ist, ist noch unentschieden[2]). Mit Kefirkörnern tritt auch Hydrolyse ein[3]).

Derivate: Cellose-octacetat $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. Man stellt es dar aus Filtrierpapier (7,5 g) mit Essigsäureanhydrid (20 ccm). Nach dem gründlichen Durchschütteln kühlt man ab (70°), fügt eine Mischung von Essigsäureanhydrid (7 ccm) + konz. H_2SO_4 (4 ccm) zu, gießt in 500—700 ccm H_2O ein, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Weiße Nadeln. Schmelzp. 228°. Unlöslich in Alkohol, Essigester, $CHCl_3$, C_6H_6 und C_6H_5OH. Mit KOH wird Cellose zurückgebildet. Mit H_2SO_4 entsteht nur d-Glucose[4]). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +30{,}51°$ ($CHCl_3$).

Acetochlor-cellose $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7Cl \cdot O_{11}$. 10 g Octoacetat + 80 ccm Essigsäureanhydrid werden mit HCl-Gas (in der Kälte) behandelt, dann im Einschlußrohr erwärmt, im Vakuum konzentriert[4]). Weißes Pulver. Schmelzp. 195° (aus Benzol). Löslich in C_6H_6, Alkohol, Essigester, wenig löslich in Äther.

Cellose-phenylhydrazon $C_{12}H_{22}O_{10}(N_2HC_6H_5)$. 2 g Cellose + 2 g Alkohol + 2 g Phenylhydrazin werden auf freier Flamme erwärmt (3 Stunden), sodann mit Äther gefällt, der Sirup wird mit Äther ausgekocht. Hellgelbes Pulver. Hygroskopisch. Zersetzlich bei 90°.

Cellose-phenylosazon. 1 T. Cellose + 3 T. Phenylhydrazin + 2 T. Eisessig werden mit H_2O gekocht. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 198°. Löslich in Alkohol, schlechter löslich in Weingeist, noch schlechter in Wasser.

Cellose-semicarbazon $C_{13}H_{25}O_{11}N_3 + 2\,H_2O$ [5]). Krystallpulver. Schmelzp. 183—185°, bei 105° wird es wasserfrei. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -7{,}8°$ (sofort) (4 proz. wässerige Lösung), $[\alpha]_D = -5{,}9°$ (nach 24 Stunden), $[\alpha]_D = -5{,}7°$ (nach 48 Stunden).

Anm. bei der Korrektur: Neue Derivate der Cellose siehe bei E. Fischer u. Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2536 [1910].

Maltose (Maltobiose, Cerealose).

Mol.-Gewicht 342.

Zusammensetzung: 42,11% C, 6,11% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Vorkommen:[6]) Die Maltose ist ziemlich weit verbreitet im Pflanzenreich; so wurde Maltose beobachtet in Blättern[7]), im Reis[8]), in der Sojabohne[9]), in der Hefe[10]), in jungen

---

[1]) Skraup, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2413 [1899].

[2]) Bertrand u. Holderer, Acad. des Sciences, Dez. 1909; Chem.-Ztg. **34**, 61 [1910].

[3]) E. Fischer u. Zemplen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **372**, 254 [1910]; Chem.-Ztg. **34**, 205 [1910].

[4]) Hardt-Stremayer, Monatshefte f. Chemie **28**, 73 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1571.

[5]) Maquenne u. Goodwin, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 1075 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1493.

[6]) Dubrunfaut, Annales de Chim. et de Phys. [3] **21**, 178 [1848]. — Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. **53**, 604 [1888]. — Grüß, Chem. Centralbl. **1897**, II, 665; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **48**, 333 [1898]. — O'Sullivan, Chem.-Ztg. **9**, 1806 [1885]; Chem. Centralbl. **1890**, II, 184; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, Ref. 138 [1886]; **20**, Ref. 138 [1887]. — Vogel, Chem.-Ztg. **19**, 408 [1895].

[7]) Brown u. Morris, Chem.-Ztg. **17**, 154 [1893]. — Lindet, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **50**, 281 [1900].

[8]) Shimoyama, Chem.-Ztg. **19**, 1805 [1895].

[9]) Levallois, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **90**, 1293 [1880]; **93**, 281 [1881].

[10]) Prior u. Weigmann, Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 467; Chem. Centralbl. **1896**, II, 907. — Stingl u. Morawski, Monatshefte f. Chemie **7**, 188 [1886].

Knospen und Trieben[1]), in den keimenden Samen vieler Pflanzen (Gramineen, Liliaceen-Dahlien usw.)[2]), in den Rüben[3]). Wahrscheinlich wird sie als Zwischenprodukt der Umwandlung von Stärke zu Glucose sehr häufig auftreten, wenn es auch nicht immer gelingt, sie nachzuweisen. Daher ist auch Maltose im Malze zu finden. Auch Stärkezucker und Stärkesirup enthalten bedeutende Mengen Maltose[4]). Wahrscheinlich ist Maltose auch in glucosidartiger Bindung in der Natur verbreitet[1])[3])[5]). — Auch im Tierreich wurde Maltose beobachtet, so z. B. bei Diabetes[6]), im Wochenbett[7]), bei Pankreaserkrankungen[8]), im Dünndarminhalt[9]), im Hundeblut[10]), in der Leber[11]), im Muskelgewebe[12]).

Bildung: Aus Glucose (50 g) wird durch Einwirkung von Emulsin (1 g) nach 2 Monaten bei 25° Maltose gebildet[13]).

Darstellung: Die Darstellung der Maltose geschieht ausschließlich aus Stärke durch Diastase. Man fügt z. B. zu 500 g Stärke 500 g H_2O, erwärmt auf 30°, fügt langsam weitere 2 l kochendes H_2O hinzu, setzt Diastase hinzu und läßt 2 Stunden auf 60° erwärmen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 60 proz. Alkohol kann man dann das reine Produkt erhalten[14]). — Auch andere Fermente, wie Ptyalin, Pankreatin und viele noch wenig bekannte Fermente tierischer Gewebe und Säfte vermögen die Spaltung der Stärke zu Maltose zu bewirken[15]).

Nachweis der Maltose: a) allein[16]): Charakteristische Reaktionen der Maltose sind nicht bekannt; alle Reaktionen gleichen denen der d-Glucose, z. B. die mit α- und β-Naphthol[17]). Maltose (und Milchzucker) mit 10 proz. NH_3 erwärmt gibt eine intensive, krapprote Färbung[17]) (charakteristisch). 0,5—0,7 g Maltose werden in 10 ccm 10 proz. NH_3 gelöst, dann ins Wasserbad gestellt, das eben aufgehört hat zu kochen, nach 15—20 Minuten tritt Rotfärbung ein.

b) Neben anderen Zuckerarten: Maltose neben Arabinose: Nachweis wie bei Arabinose neben Traubenzucker (s. diese). — Maltose neben Fructose: Die Fructose wird als Methylphenyl-osazon abgeschieden oder durch eine Ketosenreaktion (s. diese) charakterisiert. — Maltose neben Glucose: Cu-Acetatlösung wird von Maltose nicht re-

[1]) Sablon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 968 [1898].

[2]) Puriewitsch, Botan.-Ztg. **14**, 210.

[3]) Stoklasa, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **24**, 560 [1899].

[4]) Weber u. Macpherson, Amer. Chem. Soc. **17**, 312 [1895]. — Sieben, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 837 [1884]. — Rolfe u. Haddock, Amer. Chem. Soc. **25**, 1015 [1902].

[5]) Fischer u. Niebel, Chem. Centralbl. **1895**, 499. — Dunstan u. Henry, Chem. News **84**, 26 [1902]; **85**, 301 [1903].

[6]) Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 610 [1898]. — Cremer, Zeitschr. f. Biol. **29**, 484 [1892]. — Geelmuyden, Zeitschr. f. klin. Medizin **63**, 527 [1907].

[7]) Charrin u. Brocard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 188 [1902].

[8]) Lenobel, Chem. Centralbl. **1887**, 338. — Ackeren, Chem. Centralbl. **1889**, 694. — Wedenski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 122 [1889]. — Külz, Archiv d. Physiol. **24**, 31; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 365 [1881].

[9]) Philips 1881.

[10]) Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 138 [1902].

[11]) Külz u. Vogel, Chem. Centralbl. **1894**, II, 1051. — Borchardt-Röhmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **100**, 259 [1903].

[12]) Osborne u. Zobel, Amer. Journ. of Physiol. **29**, 1.

[13]) Armstrong, Proc. Roy. Soc. **76**, Ser. B, 592 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1807.

[14]) Herzfeld, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **3**, 150 [1879]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 200 [1873]. — Soxhlet, Journ. f. prakt. Chemie [2] **21**, 276 [1880]. — Cuisinier, La sucrerie indigène **29**, 102. — Effront, Bulletin de la Soc. chim. [3], **4**, 627 [1890]. — Hill, Proc. Chem. Soc. **17**, 45 [1901]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1383 [1901]. — Fernbach u. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1216 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 230. — Maquenne u. Roux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 723 [1905]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 124 [1906].

[15]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten. II, S. 1458.

[16]) Molisch, Monatshefte f. Chemie **7**, 198 [1886]. — Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1360 [1894]. — Gawalowski, Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 20 [1892]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **42**, 36 [1892]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 799 [1891].

[17]) Wöhlk, Zeitschr. f. analyt. Chemie **43**, 670 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 407. — Pinoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3308 [1905].

duziert, dagegen von Glucose[1]); mit Phenylhydrazin gibt Glucose sofort, Maltose erst beim Abkühlen einen Niederschlag; Maltosazon ist in heißem Wasser und auch in Aceton löslicher als Glucosazon (fraktionierte Krystallisation)[2]); man erkennt die Maltose neben Glucose durch Bestimmung des Reduktionsvermögens vor und nach der Inversion (nur bei Abwesenheit von anderen Zuckern resp. Dextrinen)[3]); Dextrose vergärt mit Saccharomyces Marxianus, Maltose nicht[3]). — Maltose neben Mannose: Mannose wird als Hydrazon nachgewiesen; Maltose bleibt zurück[4]). — Maltose neben Galaktose: Galaktose wird in Schleimsäure übergeführt; Mannose auf die übliche Art nachgewiesen[4]). — Maltose neben Rohrzucker: Basisch kohlensaures Cu- und Seignettesalz wird nur reduziert durch Maltose, nicht durch Rohrzucker; mit Invertin wird Maltose nicht verändert, Rohrzucker gespalten[5]). — Maltose neben Isomaltose: Maltose dreht rechts, Isomaltose links[6]).

Bestimmung der Maltose: Quantitativ bestimmt man die Maltose 1. durch Gärung (Dauer 20 Stunden)[7]), 2. durch Drehungsbestimmung[8]).

$$P = \frac{A}{2B} - \sqrt{\frac{A^2}{4B^2} - \frac{100\,d}{B \cdot l \cdot d}}\,.$$

[P = Prozente wasserfreier Maltose, A = 140,375 — 0,095 t, B = 0,01837, l = Länge des Rohres, d = Dichte (Wasser von 4°).] Ferner bestimmt man sie durch Reduktion mittels Cu-Lösung[9]): 0,5 g Maltose (1 proz. Lösung) = 64,2 ccm Fehlingscher Lösung; 1 g Maltose (1 proz. Lösung) = 317,5 ccm Knappscher Lösung; 1 g Maltose (1 proz. Lösung) = 197,6 ccm Sachsescher Lösung.

Physiologische Eigenschaften. Wird Maltose intravenös eingeführt, so wird sie rasch und vollkommen oxydiert[10]). Wird auf 1 kg Körpergewicht 1 g Maltose injiziert, so erscheinen nach 1 Stunde 65,5% im Harn wieder[11]). Beim Injizieren in die Venen wird durch Maltose der Respirationsquotient zum starken Ansteigen gebracht[12]). Die rasche Assimilation per os verabreichter Maltose bewirkt Erhöhung der Pulsfrequenz und des Blutdruckes[13]). Im Blute ist sie nicht nachweisbar, sondern man findet dort nur Glucose[14]). Per os verabreicht, wird Maltose schnell und vollkommen resorbiert, nur Wöchnerinnen sowie teilweise Diabetiker schalten Maltose im Harn aus[15]).

Maltose soll in der Natur sich vielfach aus Rohrzucker bilden und andererseits sehr leicht zu Glucose kondensiert werden können[16]). Sie findet sich fast hauptsächlich in den grünen Blättern, in denen sie aus Stärke durch ein Enzym gebildet wird[17]).

---

1) Märker, Landw. Versuchsstationen **1877**, 301. — Sieber, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 837 [1884].

2) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 583 [1884]; **20**, 831 [1887]; **23**, 2119 [1890]. — Grimbert u. Lefèvre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 146 [1886]. — Bial, Archiv f. d. ges. Physiol. **54**, 72. — Helbing u. Paßmoré, Chem. Centralbl. **1893**, 399. — Rolfe u. Haddock, Amer. Chem. Soc. **25**, 1015 [1902]. — Grimbert, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **17**, 225 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 897. — Lintner u. Kröber, Chem.-Ztg. **19**, 142 [1895]; Zeitschr. f. angew. Chemie **1895**, 336.

3) Baker u. Dick, The Analyst **30**, 79 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1279.

4) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 339 [1899].

5) Kjeldahl, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **10**, 879 [1881]. — Hansen, Chem. Centralbl. **1888**, 1391.

6) Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 1663 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1713.

7) Jodlbauer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 308 [1888]. — Geelmuyden, Zeitschr. f. analyt. Chemie **48**, 137 [1909].

8) Meißl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 114 [1882].

9) Wein, Chem.-Ztg. **10**, 22 [1886]. — Holzner, Chem. Centralbl. **1893**, II, 296.

10) Dastre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **98**, 1604 [1884]. — Voit, Zeitschr. f. Biol. **28**, 258, 273 [1891]. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **97**, 1000 [1883]; Journ. de l'Anat. et de Physiol. **22**, 161 [1886]. — Albertoni, Chem. Centralbl. **1889**, 608.

11) Pavy, Journ. of Physiol. **24**, 479.

12) Harley, Chem. Centralbl. **1895**, 230.

13) Albertoni, Chem. Centralbl. **1889**, 608; **1891**, II, 44; **1892**, II, 623; **1902**, II, 59.

14) Pavy, Journ. Chem. Soc. **35**, 145 [1879].

15) Albertoni, Chem. Centralbl. **1889**, 608. — Charrin u. Brocard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 188 [1902]. — Palma, Prager Zeitschr. f. Heilkunde **15**, 265 [1894]. — Landmeyer, Zeitschr. f. Biol. **31**, 48 [1895].

16) Grüß, Chem.-Ztg. **19**, 71 [1896]. — Bach, Chem. Centralbl. **1898**, II, 42.

17) Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. **63**, 604 [1893].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Maltose kommt gewöhnlich als Hydrat vor, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, das sein Krystallwasser nur sehr schwer abgibt und meistens dabei Zersetzung erleidet[1]). Maltose-Anhydrid ist glasig, amorph, hygroskopisch. Maltose-Hydrat: weiße Nadeln, Geschmack süß. Leicht löslich in Wasser, Weingeist, Alkohol, Methylalkohol. Spez. Gew.: 1,61 [2]), 1,50 [3]). Die Verbrennungswärme beträgt: bei konstantem Volum für 1 g 3721,8 cal., für 1 g-Mol. 1339,8 Cal., bei konstantem Druck für 1 g-Mol. 1339,8 Cal.[4]). Das Drehungsvermögen ist abhängig sowohl von der Konzentration wie besonders von der Temperatur. Sind p die Gewichtsprozente, t die Temperatur (wasserfreie Maltose), so ist für p = 5—35, t = 15—35° $[\alpha]_D = 140{,}375 - 0{,}01837\,p - 0{,}095\,t$; die normale Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +137{,}2°$ [5]), $[\alpha]_D^{15,5} = +137{,}36°$ [6]), $[\alpha]_D^{15,5} = +137{,}93°$ [7]). Frische Maltoselösungen zeigen Halbrotation, die aber nur wenige Stunden anhält[8]). Verdünnter Ammoniak beeinflußt die Halbrotation nur wenig, in konzentrierterem Zustande aber erheblich[9]). Kalilauge und Natronlauge ändern die Drehung nicht, Bleiessig vermindert sie stark; Benzaldehyd erhöht die Drehung[10]). — Trockne Destillation: Die dabei auftretenden Produkte sind dieselben wie bei Glucose (s. diese). — Oxydationsmittel: Das Verhalten ist im allgemeinen analog dem der Glucose (s. diese). Man erhält hauptsächlich Gluconsäure[11]). Bei der Einwirkung Fehlingscher Lösung auf Maltose entstehen CO_2 Ameisensäure, Glykolsäure, Hexonsäuren, Glycerinsäure, Trioxybuttersäure. Außerdem auch α-Oxymetyl-d-ribonsäure und viel Glucosido-d-mannonsäure[12]). — Halogene: Chlor + Ag_2O liefern d-Gluconsäure und d-Zuckersäure[13]). Brom liefert Maltobionsäure (s. diese) $C_{12}H_{22}O_{12}$[14]). Jod in boraxhaltiger Lösung liefert auch Maltobionsäure[15]). — Alkalien: Ammoniak bewirkt Gelbfärbung und Zersetzung[16]). Natronlauge und Kalilauge bewirken in der Wärme Bräunung und Zerfall. Es bilden sich hauptsächlich CO_2, Ameisensäure und viel Milchsäure (bis zu 50%)[17]). Verdünnte Alkalien bewirken Umlagerungen, wobei das Drehungsvermögen verschwindet[18]). Kalkmilch oder $Ca(OH)_2$ bewirkt Bildung von Iso- oder Maltosaccharin[19]).

---

1) Ost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1634 [1891]; Chem.-Ztg. **21**, 613 [1897]. — Stingl u. Morawski, Monatshefte f. Chemie **7**, 188 [1886]. — Millar, Chem. Centralbl. **1894**, II, 116. — Brown, Morris u. Millar, Chem. News **75**, 43 [1897]. — Schulze, Chem. Ztg. **26**, 7 [1902].

2) Cuisinier, La Sucrerie indigène **29**, 102. — Salomon, Annales de Chim. et de Phys. [6] **4**, 145 [1885].

3) Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1727 [1895].

4) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

5) Meißl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 111 [1882].

6) Ost, Chem.-Ztg. **21**, 613 [1897].

7) Brown, Morris u. Millar, Chem. News **75**, 43 [1897]; Journ. Chem. Soc. **71**, 109 [1897].

8) Brown u. Héron, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 165 [1879]. — Meißl u. Soxhlet, Journ. f. prakt. Chemie [2] **21**, 276 [1880]. — Parkus u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **257**, 173 [1890]. — Hammerschmidt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 939 [1890]. — Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 440 [1895].

9) Schulze u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 219 [1892]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **42**, 750 [1892].

10) Ullik, Chem. Centralbl. **1892**, 433. — Kjeldahl, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **10**, 881 [1881]. — Svoboda, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 107 [1896]. — Pottevin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 404 [1901].

11) Habermann u. Hönig, Monatshefte f. Chemie **5**, 208 [1884]. — Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3058 [1885]. — Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 200 [1883]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **33**, 55 [1883]. — Yoshida, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 635 [1881]. — Croß u. Bevan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 30, 2522 [1893].

12) Lee Lewis, Amer. Chem. Journ. **42**, 301 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 23.

13) Yoshida, Chem. News **42**, 29 [1881]. — Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 200 [1883].

14) Fischer u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1941 [1889]. — Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2484 [1894].

15) Romyn, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 350.

16) Schulze u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 219 [1892].

17) Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 503 [1881]. — Duclaux, Chem. Centralbl. **1894**, 169. — Kjeldahl, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **37**, 27 [1896].

18) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 156, 203 [1895]; **15**, 92 [1896]; **18**, 148 [1899]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 909, 1090 [1895]; **49**, 727 [1899]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3078 [1895].

19) Dubrunfaut, Monatshefte f. Chemie **1882**, 520. — Cuisinier, La sucre indigène **19**, 244.

Säuren: Bei der Einwirkung von Säuren tritt Hydrolyse auf unter Bildung von d-Glucose. Die Inversion der Maltose ist eine monomolekulare Reaktion[1]). Zu geringe Konzentration der Säure bewirkt aber nur schwierig Hydrolyse[2]). Bei andauerndem Kochen mit Säuren bilden sich Ameisensäure, Lävulinsäure usw. und viel Humussubstanz[3]). Salpetersäure oxydiert zu d-Zuckersäure[4]). — Maltose + $Zn(OH)_2$ + NH_3 ergibt nach 18 Monaten 7,9 g Niederschlag; es bildet sich sehr wenig Methylimidazol im Verhältnis zur Glucose[5]). Maltose liefert bei Photokatalyse Glucose und Oson. Eine 10proz. Lösung, 10 Stunden der Einwirkung einer 110 Volt-Lampe bei 80—90° aus- gesetzt, liefert 12% CO, 11% CH_4, 77% H_2 und 21% CO_2[6]).

Gärung und Fermente: Maltose wird durch Hefe[7]) vergoren; die Gärung geht ebenso rasch vonstatten wie die der d-Glucose. Aus 100 T. Maltosehydrat entstehen dabei 48,37 T. Alkohol, 46,59 T. CO_2, 3,74 T. Bernsteinsäure und Glycerin, 0,90 T. unbekannte Produkte (Jodlbauer). Hefe-Zymase[8]) vergärt Maltose ebenso wie d-Glucose (s. diese). Auch Rüben- und Pankreas-Zymasen[9]) vergären Maltose. Emulsin[10]) wirkt nicht ein. Takadiastase hydrolysiert[1]). In der Hefe ist ein Enzym, Malto-Glucase[11]), enthalten, welches sowohl Rohrzucker wie auch Maltose hydrolysiert, demnach zwei verschiedene Eigenschaften besitzt, die des Invertins und die der Maltase. Hefeinvertin allein vergärt deshalb nicht. Auch Schimmelpilze[12]) vermögen oftmals alkoholische Gärung der Maltose herbeizuführen. So u. a. Mucor racemosus, Penicillium glaucum, Aspergillus niger usw. — Milchsäure- und Buttersäuregärung: Auch der Milchsäure- und Buttersäuregärung[13]) ist die Maltose unter denselben Bedingungen fähig, wie sie bei d-Glucose herrschen (s. diese). — Schleimige Gärung: Einige Bacillen — Bacillus viscosus I—III und Bacillus gelatinosus-betae — bewirken schleimige Gärung[14]). — Oxydations-Gärung: Auch diese Gärung[15]) wird

---

1) Taylor, Journ. of biol. Chemistry **5**, 405 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1389.

2) Meißl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 144 [1882]. — Kjeldahl, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **37**, 26 [1896]. — Kanonnikoff, Chem. Centralbl. **1891**, II, 851. — Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892]. — Brown u. Héron, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 201 [1879]. — Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 200 [1883]. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **97**, 1000 [1883]. — Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1507 [1895]; **20**, 762 [1896]. — Berthelot u. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **123**, 567 [1896]. — Windisch, Chem.-Ztg. **24**, 7 [1900].

3) Conrad u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2849 [1886].

4) Yoshida, Chem. News **42**, 29 [1881].

5) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 799 [1907].

6) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 309 [1908]. — Berthelot u. Gaudechon, Acad. des Sciences, 1. Aug. 1910; Chem.-Ztg. **34**, 325 [1910].

7) Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 210 [1883]. — Kjeldahl, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **10**, 878 [1881]. — Sieben, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 837 [1884]. — O'Sullivan, Chem. Centralbl. **1898**, II, 454.

8) Buchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 117 [1897]. — Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1090 [1898].

9) Stoklasa u. Czerny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 632 [1903]. — Simaček, Chem. Centralbl. **1903**, II, 589.

10) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **245**, 684 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1276.

11) Hansen, Chem. Centralbl. **1888**, 1391. — Morris, Chem. News **71**, 196 [1896]. — Bourquelot, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, Rep. 293 [1887]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **2**, 97 [1887]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **97**, 1322 [1883]. — Lintner, Chem.-Ztg. **19**, 6 [1895]. — Röhmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3251 [1894]. — Beyerinck, Chem. Centralbl. **1897**, II, 1012. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2986, 3479 [1894]; **28**, 1433 [1895]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 60 [1898].

12) Lippmann, Chemie der Kohlenhydrate. II, S. 1484.

13) Bourquelot, Journ. de fabr. de sucre **37**, 1 [1896]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 399 [1896]. — Jacquermin, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **23**, 229. — Henneberg, Chem. Centralbl. **1901**, II, 650. — Leichmann u. Bazarewski, Chem. Centralbl. **1900**, II, 56. — Kayser, Chem. Centralbl. **1895**, 92. — Grimbert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 698 [1895]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 52, 87 [1896]. — Frankland, Stanley u. Fren, Journ. Chem. Soc. **59**, 253 [1891].

14) Vandam, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **9**, 245 [1895]. — Glaser, Chem.-Ztg. **20**, 28 [1895].

15) Hebebrand, Chem. Centralbl. **1893**, 223. — Henneberg, Chem.-Ztg. **21**, 160 [1897]; Chem. Centralbl. **1898**, 747. — Seifert, Chem.-Ztg. **21**, 225 [1897]. — Zopf, Botan. Ztg. **7**, 94. — Wehmer, Botan. Ztg. **11**, 333.

von denselben Erregern unter denselben Bedingungen wie bei d-Glucose herbeigeführt. Sonstige Gärung[1]): Dieselben Erscheinungen, die man bei d-Glucose findet, kann man auch bei Maltose beobachten; Überführung in n-Buthylalkohol[2]), Äthylacetat[3]), Bernsteinsäure[4]) usw. (s. auch Glucose). — Hydrolysierende Enzyme sind in den Schleimhautsekreten der Neugeborenen, sowie in denen des Hundes und Schafes enthalten (und zwar im Magen, Jejunum, Ileum, Dickdarm, Pankreas[5]).

Derivate: Maltose-octonitrat $C_{12}H_{16}(NO_2)_8O_{11}$. Bildet sich beim Versetzen von salpetersäurehaltiger Maltoselösung mit konz. H_2SO_4. Nadeln[6]). Schmelzp. 163—164° unter Zersetzung. Langsame Verwitterung zu Oxalsäure. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +128,6°$ (c = 3,5; Eisessig). Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme.

Maltose-monoacetat $C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$. Entsteht beim Erhitzen von Maltose mit Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 110° und nachheriges Fällen mit Äther[7]).

Maltose-octoacetat $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. Entsteht beim Kochen von Maltose (1 T.), Essigsäureanhydrid (3 T.), Natriumacetat (1 T.)[8]). Existiert vielleicht in 2 Formen.[9]) Orthorhombische Prismen oder harte Warzen. Schmelzp. 157°[8]), 152°[10]), 158—159°[9]). Geschmack etwas bitter; unlöslich in H_2O, CS_2; löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig. Es reduziert nicht. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +77,6°$ (c = 0,1996, Benzol). Beim Verseifen tritt Zersetzung ein.

α-Heptacetyl-chlormaltose $C_{26}H_{35}O_{17}Cl = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7ClO_{10}$. 10 g Maltose werden in 83 ccm Essigsäureanhydrid gelöst (Kälte), bei —21° mit HCl-Gas gesättigt, dann wird das Gemisch in einer Röhre eingeschmolzen, nach mehreren Stunden wird geöffnet, Luft durchgeleitet und das Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wird in Äther gelöst, mit Ligroin ausgefällt und im Vakuum getrocknet[11]). Rhombische Krystalle. Schmelzp. 118—120°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -159°$ (Chloroform).

β-Heptacetyl-chlormaltose $C_{26}H_{35}ClO_{17}$. Man stellt die Verbindung dar durch Einleiten von HCl-Gas in eine Maltose-octoacetatlösung (s. diese). Prismen, Schmelzpunkt 66—68°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, wenig löslich in Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +176°$ (c = 9,28, Benzol). Die Verbindung reduziert[12]).

β-Heptacetyl-brommaltose $C_{26}H_{35}BrO_{17}$. Wird dargestellt aus Maltose-octoacetat und HBr während 45 Minuten im Einschmelzrohr[13]). Prismen. Schmelzp. 84°. Löslich in Ligroin.

β-Acetonitro-maltose $C_{26}H_{35}O_{19}N = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7(NO_2)O_{10}$. Man erhält es durch Behandeln von Maltose-octoacetat durch rauchende HNO_3 in $CHCl_3$-Lösung. Große Prismen. Schmelzp. 93—95°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigester, wenig löslich in Wasser, Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{19} = +149° 18'$ ($CHCl_3$)[14]).

Maltose-pentabenzoat $C_{12}H_{17}O_6(C_7H_5O_2)_5$. Findet sich in den Mutterlaugen der Hexabenzoylmaltose. Schmelzp. 110—115°[15]).

Maltose-hexabenzoat $C_{12}H_{16}O_5(C_7H_5O_2)_6$. Bildet sich beim Behandeln von Maltose mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Krystalle. Schmelzp. 120°[15])[16]).

[1]) Duclaux, Chem. Centralbl. **1896**, 122. — Proskauer, Chem. Centralbl. **1897**, 329.
[2]) Grimbert, Chem.-Ztg. **17**, 169 [1893].
[3]) Beyerinck, Chem. Centralbl. **1894**, 963.
[4]) Grimbert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 706 [1901].
[5]) Pautz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **32**, 304 [1895]. — Prager, Archiv f. d. ges. Physiol. **61**, 359.
[6]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].
[7]) Yoshida, Chem. News **43**, 29 [1881]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 365 [1881].
[8]) Herzfeld, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **4**, 210 [1880]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 200 [1883]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **33**, 55 [1883]; **45**, 334 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 440 [1895]. — Erwig u. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2213 [1889].
[9]) Ling u. Baker, Chem. News **71**, 71 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1019 [1895]; Journ. Chem. Soc. **67**, 212 [1895]. — Ulrich, Chem.-Ztg. **19**, 1527 [1895].
[10]) Kremann, Monatshefte f. Chemie **23**, 483 [1902].
[11]) Forg, Monatshefte f. Chemie **23**, 14 [1902].
[12]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2895 [1901]; **35**, 840 [1902].
[13]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3153 [1902].
[14]) Königs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4343 [1901].
[15]) Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 399 [1889].
[16]) Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 330 [1890].

Maltose-heptabenzoat $C_{12}H_{15}O_4(C_7H_5O_2)_7$. Darstellung wie bei dem Hexabenzoat. Schmelzp. 115° [1]).

Maltose-mercaptale. Die Mercaptale sind nicht krystallisationsfähig, da sie sofort in Glucose-Mercaptale zerfallen [2]).

Maltose-ammoniak $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NH_3$. Bildet sich aus Maltosehydrat + methyl- oder äthylalkoholischem NH_3 [3]). Farblose Nadeln (Methylalkohol von 80%). Schmelzpunkt 165°. Löslich in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +118°$ (c = 10). Mit Säuren tritt Zerlegung in die Komponenten ein.

Maltose-anilid. Bildet sich aus Maltose und alkoholischer Anilinlösung durch Ausfällen mit Äther. Glasige Masse. Bitterer Geschmack [4]).

Maltose-ureide. Sind nicht krystallisationsfähig [5]).

Guanidin-Additionsprodukt. Die Verbindung besteht aus 2 Mol. Guanidin + 3 Mol. Zucker [6]). In wässeriger Lösung zeigt sie alkalische Reaktion. Multirotation. Mit verdünnten Säuren tritt Zersetzung ein. Schmelzp. 94—96°.

Maltose-phenylhydrazon $C_{18}H_{24}O_{10}N$. Feine Nadeln [7]). Hygroskopisch. Löslich in abs. Alkohol, schwer löslich in Essigester. Die Drehung ist rechts. Schmelzp. 130° (Zersetzung) [8]).

Maltose-β-naphthylhydrazon. Hellbraune Krystalle. Schmelzp. 176°. Löslich in Methylalkohol, wenig löslich in Wasser. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +10{,}6°$ (Methylalkohol) [9]).

Maltose-phenylosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Bildet sich aus den Komponenten beim Kochen (1½ Stunden) [10]). Hellgelbe Nadeln (beim Erkalten). Schmelzp. 202—208° (rasch erhitzt). Löslich in Alkohol (60 proz.), wenig löslich in H_2O, abs. Alkohol. Aus H_2O Krystalle (Warzen) mit 5—8% Krystallwasser; längeres Kochen mit Wasser bewirkt Zersetzung. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +1° 30'$ (Pyridin-Alkohol). In Eisessig Linksdrehung. — Maltose-phenylosazon gibt kein Anhydrid.

Maltoson. Maltoson bildet sich aus Maltosazon mit 5 T. rauchender HCl. Ferner entsteht es aus Maltosazon (20 g) in 80—100 T. kochendem Wasser + 0,8 g Benzaldehyd, wenn das Gemisch 30 Minuten gekocht wird; dann muß man ausäthern, entfärben und im Vakuum eindampfen. Farbloses Glas [11]). Drehung schwach rechts, mit Hefe-maltoglucase entstehen d-Glucose und d-Glucoson.

Maltose-p-bromphenylosazon $C_{24}H_{30}O_9N_4Br_2$. Bildet sich aus den Komponenten bei 30—50° in 2 Tagen. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 198°. Löslich in Alkohol, Aceton, wenig löslich in Essigester, $CHCl_3$, C_6H_6, nicht löslich in Äther, Ligroin [12]).

Maltose-p-nitrophenylosazon $C_{24}H_{30}N_6O_{13}$. Bildung wie bei d-Glucose (s. diese) [13]). Rote Nadeln. Schmelzp. 261° (Zersetzung).

Maltose-p-diamidobenzoesäure $C_{18}H_{26}O_{12}N_2 = C_6H_3(COOH){<}^{NH}_{NH}{>}C_{12}H_{20}O_{10}$. Entsteht aus den Komponenten bei längerem Kochen [14]). Blättchen (wasserfrei), Nädelchen (mit 1 Mol. H_2O). Schmelzp. 235°. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther. Mit

---

1) Panormoff, Chem. Centralbl. **1891**, II, 854.
2) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 678 [1894].
3) Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 134 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3082 [1895].
4) Sorokin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 291 [1888].
5) Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 31 [1903].
6) Morrell u. Bellais, Chem. News **90**, 158 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1210; **1905**, II, 402.
7) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 392 [1902].
8) Landrien, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 580 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1235.
9) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 226 [1896].
10) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 579 [1884]; **20**, 821 [1887]; **41**, 73 [1908]. — Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566 [1887]. — Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1503 [1895]. — Grimbert, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **17**, 225. — Lintner, Chem.-Ztg. **20**, 763 [1896]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3384 [1899].
11) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2631 [1888]; **22**, 87 [1889]. — Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3141 [1902].
12) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3141 [1902].
13) Hyde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1815 [1899].
14) Grieß u. Harrow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 281, 2205 [1887]. — Schilling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 906 [1901].

$FeCl_3$ tritt keine Färbung ein. Reduziert nicht. Mit Säuren und Basen erhält man Verbindungen, z. B. ein Ba-Salz. Säuren bewirken Abspaltung von d-Glucose. Heiße Alkalien verändern nicht.

Maltose-cyanhydrin, s. auch Maltosecarbonsäure.

Maltose-kalium $C_{12}H_{21}KO_{11}$. Bildet sich aus Maltose in 90proz. Alkohol + konz. KOH. Flocken. Löslich in 35proz. Alkohol.

Maltose-natrium $C_{12}H_{21}NO_{11} + H_2O$. Die Verbindung gleicht der Kaliumverbindung (s. diese).

Maltose-Ca, Ba, Sr. $C_{12}H_{20}BaO_{11} + H_2O$, $C_{12}H_{20}CaO_{11} + H_2O$, $C_{12}H_{20}SrO_{11} + H_2O$. Diese Verbindungen entstehen aus Maltose (1 Mol.) in Wasser + Erdalkali-Hydrat (1 Mol.) in Alkohol. Wasserlöslich; bei längerer Einwirkung mit H_2O tritt Zersetzung ein[1]).

Maltose-eisen $C_{12}H_{22}O_{11}(Fe_2O_3)_2 + 2 H_2O$ (?)[2]). Darstellung wie bei Saccharose-Eisen (s. dieses).

Maltose-blei. Fällt aus Maltoselösungen mit alkoholischem Bleiessig aus.[3]). Weiße, zersetzliche Masse.

Anm. bei der Korrektur: Neue Derivate der Maltose siehe E. u. H. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2521 [1910].

Isomaltose.

Mol.-Gewicht (wasserfrei) 342.

Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O.$$

Vorkommen: Isomaltose wurde zuerst von Fischer künstlich dargestellt (s. unten); später ist von den verschiedenen Forschern auch ein Vorkommen in der Natur angenommen worden. Alle diese Angaben aber sind bis jetzt nicht sichergestellt und können nicht den Anspruch auf absolute Richtigkeit erheben. So soll Isomaltose in dem Malz[4]) in frischem und gedörrtem Zustande vorkommen. Auch im Rückstande der Gärung des Stärkezuckers[5]) soll Isomaltose vorhanden sein, wie auch in anderen Gärungsrückständen. — Im Tierreich wurde vielfach Isomaltose gefunden, obwohl auch hier[6]) sich Stimmen gegen das Vorkommen dieses Körpers erheben. Ein Vorkommen im normalen Harn wird von den verschiedensten Autoren angegeben[7]). Ebenso soll im diabetischen Harn Isomaltose nachgewiesen sein[8]). Des weiteren wird ein Vorkommen angegeben im Muskel[9]), im Blutserum[10]), in der Leber[11]).

---

[1]) Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 210 [1883]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **33**, 55 [1883].

[2]) Evers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 474 [1894].

[3]) Svoboda, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 107 [1896]. — Rolfe u. Haddock, Amer. Chem. Soc. **25**, 1015 [1902].

[4]) Lintner, Chem.-Ztg. **15**, 242 [1891]; **16**, 15 [1892]; **17**, 36 [1893]. — Schifferer, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **29**, 167 [1892]; Chem. Centralbl. **1892**, II, 1011. — Jalowetz, Chem.-Ztg. **18**, 39 [1894]. — Ehrich, Chem.-Ztg. **18**, 70 [1894]. — Prior u. Weigmann, Chem. Centralbl. **1894**, 352. — Amthor, Chem. Centralbl. **1892**, 610. — Düll, Chem.-Ztg. **16**, 1178 [1892]. — Grüters, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 1169 [1904]. — Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 1663 [1904].

[5]) Schmidt u. Cobenzl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1000, 2456 [1884]. — Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3075 [1890]. — Borntraeger, Chem. Centralbl. **1887**, 219. — Mader, Chem. Centralbl. **1890**, II, 233. — Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1507 [1895]. — Vogel, Chem.-Ztg. **19**, 451 [1895]. — Dierssen, Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 122. — Hönig, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **31**, 894 [1902]. — Rolfe u. Haddock, Amer. Chem. Soc. **25**, 1015 [1902].

[6]) Salkowski, Chem. Centralbl. **1894**, 334. — Mayer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 518 [1901].

[7]) Baisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 364 [1894]; **20**, 248 [1895]. — Lemaire, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 442 [1896]. — Reinbold, Archiv f. d. ges. Physiol. **91**, 35. — Pavy, Amer. Journ. of Physiol. **26**, 282. — Porcher, Chem.-Ztg. **27**, 576 [1903]. — S. a. Neuberg u. v. Noordens, Handbuch der Pathologie des Stoffwechsels **2**, 242 [1907].

[8]) Rosin u. Alfhan, Chem.-Ztg. **24**, 238 [1900].

[9]) Pavy, Amer. Journ. of Physiol. **91**, 35. — Panormoff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 596 [1891].

[10]) Pavy, Amer. Journ. of Physiol. **26**, 282. — Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 610 [1898]; **133**, 138 [1901].

[11]) Röhmann u. Spitzer, Chem. Centralbl. **1894**, 321. — Külz u. Vogel, Chem. Centralbl. **1894**, II, 1051.

Bildung:[1]) Aus Glucose (5 g) in 75 ccm eines Hefenextraktes wird durch Maltose nach 2—3 Monaten bei 25° Isomaltose gebildet.

Entstehung und Darstellung: 1. Aus Traubenzucker[2]). 100 g Glucose und 400 g rauchende HCl werden 15 Stunden bei 10—15° digeriert, danach werden 4 kg abs. Alkohol hinzugefügt, abfiltriert, zum Filtrat setzt man Äther im Überschuß. Der Niederschlag wird in H_2O gelöst, mit Na_2CO_3 neutralisiert, Alkohol und Äther wird bei niedriger Temperatur verjagt und die Glucose vergoren. Der Rückstand wird in 150 g H_2O gelöst, mit Na_2CO_3 genau neutralisiert. Daraus werden die Osazone dargestellt, das zuerst ausfallende Glucosazon wird abfiltriert, Isomaltosazon bleibt zurück. 2. Bei der Hydrolyse von Stärke soll auch Isomaltose entstehen[3]). (Durch Rückbildung aus Traubenzucker.) Auch Oxalsäure bildet Isomaltose aus Stärke[4]). 3. Viele Enzyme sollen auch aus Stärke Isomaltose hervorbringen, doch sind die Meinungen über die Einheitlichkeit des entstehenden Produktes sehr geteilt. Als Verfechter der positiven Ansicht seien hier angeführt Lintner[5]), Prior[6]), Albert[7]) usw. So soll Isomaltose aus Stärke durch Diastase[5]) [6]) [7]) [8]) entstehen. Ferner wurde Isomaltose durch tierische Enzyme[9]) aus Stärke erhalten. Vielfach haben aber andere Forscher diese Bildung der Isomaltose nicht[10]) bestätigt gefunden. Auch Glykogen[11]) soll sich durch verdünnte Säuren oder Fermente (Diastase, Ptyalin, Pankreatin usw.) in Isomaltose verwandeln lassen.

Nachweis: Der Nachweis der Isomaltose, vor allem neben der Maltose, gründet sich auf der verschiedenen Löslichkeit der Osazone. Isomaltosazon ist viel leichter in H_2O löslich als Maltosazon; auch die Schmelzpunkte weichen sehr voneinander ab[12]). Schmelzp. von Isomaltosazon ist 150°, von Maltosozan 206°. Ferner dreht Isomaltose links, Maltose rechts[13]).

Physiologische Eigenschaften: Im Darm wird Isomaltose in d-Glucose übergeführt. Nach Isomaltosefütterung tritt auch im Harn neben Glucose vielleicht Isomaltose auf[14]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Isomaltose ist meistens in glasiger Form oder in Flocken erhältlich, aus Methylalkohol sollen auch Krystalle erhalten worden sein. Hygroskopisch. Geschmack süß. Löslich in H_2O, Weingeist, Methylalkohol, Eisessig, nicht in abs. Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +139—140°$ [15]) (c = 10, Wasser). Fischer[16]) hatte einen Sirup in Händen von dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +70°$. Gegen Wärme[15])[17]) ist die Isomaltose sehr unbeständig; bei 65° beginnt die Zersetzung. — Oxydation: Brom soll Bromoform und d-Gluconsäure liefern. HNO_3 soll

[1]) Hill, Journ. Chem. Soc. **73**, 634 [1894]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 600 [1901]. — Armstrong, Proc. Roy. Soc. **76**, B. 592 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, **II**, 1807.

[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3687 [1890]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 210 [1891]. — Brown u. Morris, Chem. News **72**, 45 [1896]. — Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1507 [1895]; **20**, 762 [1896]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 165 [1903]. — Frankland u. Armstrong, Proc. Roy. Soc. **76**, 292 [1905].

[3]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 301 [1891]. — Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2102 [1890]. — Storer, Chem. Centralbl. **1900**, **II**, 1069.

[4]) Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893]; **28**, 1523 [1895]. — Dierssen, Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 122.

[5]) Lintner, Chem.-Ztg. **16**, 15 [1892].

[6]) Prior, Zeitschr. f. angew. Chemie **1892**, 312, 872.

[7]) Albert, Chem. Centralbl. **1894**, 1131.

[8]) Ling u. Baker, Chem. News **71**, 71 [1896].

[9]) Müller u. Masuyama, Zeitschr. f. Biol. **39**, 542 [1900]. — Röhmann, Chem. Centralbl. **1894**, 321. — Külz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **31**, 181 [1895].

[10]) Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1504 [1895]; **20**, 762 [1896]. — Ulrich, Chem.-Ztg. **19**, 1527 [1895]. — Jalowetz, Chem.-Ztg. **19**, 2003 [1895]. — Hilger u. Künemann, Chem. Centralbl. **1896**, **II**, 476.

[11]) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **31**, 181 [1895]. — Külz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **31**, 108. [1895]. — Hamburger, Archiv f. d. ges. Physiol. **60**, 453.

[12]) Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2540 [1893].

[13]) Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 1663 [1904].

[14]) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **20**, 484 [1892].

[15]) Lintner, Chem.-Ztg. **16**, 15 [1892]; **17**, 1340 [1893]. — Lintner u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2533 [1893]; Zeitschr. f. angew. Chemie **1892**, 263.

[16]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3687 [1890]. — Ost, Chem.-Ztg. **20**, 762 [1895].

[17]) Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1503 [1895].

Zuckersäure und Oxalsäure ergeben. — Alkalien: $Ba(OH)_2$ [1]) bewirkt Gelbfärbung und Zersetzung. Säuren[2]) bewirken vollkommenen Übergang zu d-Glucose.

Gärung und Fermente:[3]) Die Isomaltose von Fischer[4]) und Ost[5]) gärt nicht; die von Lintner[6]) gärt mit Hefe, wenn auch nur schwer. Die Enzyme des Jejunum und des Ileums hydrolisieren Isomaltose leicht[7]).

Derivate: Da die Isomaltose (s. oben) noch nicht mit Sicherheit rein dargestellt ist, können auch die Verbindungen nicht den Anspruch auf Genauigkeit betreffs der Zusammensetzung usw. erheben.

Isomaltose-phenylosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Hier stehen sich die Angaben von Fischer[8]) und Ost[5]) zum Teil gegenüber. Nach Fischer[8]) bildet die Verbindung gelbe Nadeln, die beim Trocknen orangegelb bis dunkelgelb werden. Sinterungsp. 142°, Schmelzp. 158°, Zersetzungsp. 200°. Leichter in H_2O löslich als Maltosazon (in 4 T. H_2O); unlöslich in Äther, Aceton, Essigester; löslich in wasserhaltigem Essigester. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +7°$ (0,0861 g gelöst in 3 ccm Alkohol). Nach Ost[5]) ist der Schmelzp. nie über 145°. Aus 60proz. Weingeist erhält man haarfeine, mikroskopische Nadeln. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -20°$. Die nach Lintners Angaben hergestellte Isomaltose liefert nach diesem das gleiche Osazon wie das von Fischer dargestellte; andere Autoren konnten sich dem nicht anschließen. Vgl. darüber Ost[5]), Jalowetz[9]), Brown und Morris[10]), Prior[11]) usw.[12]).

Isomaltoson. Entsteht durch konz. HCl aus dem Osazon[4]). Bei der Hydrolyse entstehen d-Glucose und d-Glucoson.

Isomaltose-kalium $C_{12}H_{21}KO_{11}$ (?). Soll aus den alkoholischen Lösungen des Zuckers und des Kaliumhydroxyds entstehen. Weiße Masse; zersetzlich[13]).

Isomaltose-barium $C_{12}H_{20}BaO_{11} + 3 H_2O$ (?). Soll aus den Komponenten durch Alkoholfällung entstehen[13]).

Isomaltose-blei $C_{12}H_{20}PbO_{11} + PbO$. Soll aus der Kaliumverbindung durch Bleizucker sich bilden. Weiße Masse. Löslich in H_2O [13]).

Mannobiose.

Mol.-Gewicht 342.

Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Vorkommen: Soll in den Samen des Johannisbrotes vorkommen[14]).

Darstellung: Soll sich bei der Hydrolyse des Salepschleimes bilden[15]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver, das beim Acetylieren ein Octoacetat $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ liefert[14]) [15]).

[1]) Düll, Chem.-Ztg. **16**, 1178 [1892].
[2]) Schmitt u. Cobenzl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1000 [1884].
[3]) Prior, Zeitschr. f. angew. Chemie **1892**, 312; Chem.-Ztg. **19**, 167 [1895]; Chem. Centralbl. **1896**, I, 285; **1896**, II, 86, 907. — Bau, Chem.-Ztg. **17**, 499 [1893]; **18**, 45 [1894]; Chem. Centralbl. **1893**, 233; **1894**, II, 1067. — Hiepe, Chem. Centralbl. **1894**, 417.
[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3687 [1890].
[5]) Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1503 [1895]; **20**, 762 [1896].
[6]) Lintner, Chem.-Ztg. **16**, 15, 138 [1892].
[7]) Pautz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **32**, 304 [1895].
[8]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3687 [1890]; **28**, 3024 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **41**, 210 [1891].
[9]) Jalowetz u. Prior, Chem.-Ztg. **19**, 2003 [1895].
[10]) Brown u. Morris, Chem.-Ztg. **19**, 1536 [1895]; Chem. News **72**, 49 [1896].
[11]) Prior u. Weigmann, Chem. Centralbl. **1896**, II, 86, 907; Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 466.
[12]) Ling u. Baker, Chem.-Ztg. **19**, 1536 [1895]; **21**, 99 [1897]. — Hilger u. Künnmann, Chem. Centralbl. **1896**, II, 476. — Pottevin, Chem.-Ztg. **23**, 348 [1899]. — Osborne u. Zobel, Amer. Journ. of Physiol. **29**, 1. — Dierssen, Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 122.
[13]) Schmitt u. Cobenzl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1000, 2456 [1884].
[14]) Van Ekenstein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 719 [1897].
[15]) Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3198 [1903].

Lactose (Milchzucker).

Mol.-Gewicht 342.

Zusammensetzung (wasserfrei): 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$C_{12}H_{22}O_{11}$ und $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Vorkommen: Kommt im Tierreiche in der Milch aller Säugetiere vor; im Pflanzenreich ist bis jetzt Lactose noch nicht beobachtet worden. Es existiert allerdings die Angabe, daß im Saft des Baumes Achras sapota Lactose vorkommen soll, doch ist dies nicht sehr wahrscheinlich[1]). Lactose entsteht nur aus der Glucose des Blutes, nicht aus der Nahrung[2]). — Es enthalten im Durchschnitt Frauenmilch[3]) 4—6,5%, auch 7 und 8% sind beobachtet worden, Kuhmilch[4]) 4—5%, Hundemilch[5]) 0,98—3,85%, Kaninchenmilch[6]) 2,0%, Meerschweinchen[6]) 2,2%, Renntiere[7]) 2,61—3,02%, Schweine[8]) 1,59—3,84%, Ziegen[9]) 3,26—6,65%, Schafe[10]) 3,43—6,62%, Büffelkühe[11]) 4,16—5,34%, Pferde[12]) 4,72—7,32%, Katzen[13]) 4,91%, Eselinnen[14]) 5,29—7,63%. Das Vorkommen des Milchzuckers im Colostrum[15]) ist auch beobachtet worden. Die Mengen sind sehr schwankend, von 2—6% je nach der Zeit vor resp. nach der Geburt. Im Harn[16]) wurde Milchzucker während der Schwangerschaft verschiedentlich beobachtet, besonders in den Fällen, wo das Säugen unterbrochen wird. Nach der Geburt wurden Mengen von 1,8—12,25% Lactose festgestellt[17]). Bei magendarmkranken Säuglingen wird auch Lactose ausgeschieden[18]).

---

1) Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **73**, 462 [1871].

2) Porcher, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 73 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 411. — Kaufmann u. Mague, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 779 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 285; Biochem. Zeitschr. **23**, 370 [1909].

3) Palm, Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 319. — Focke, Chem. Centralbl. **1887**, 1049. — Raspe, Chem. Centralbl. **1887**, 84. — Lehmann, Chem.-Ztg. **18**, 184 [1894]. — Pfeiffer, Chem.-Ztg. **18**, 1543 [1894]. — Szilasi, Chem.-Ztg. **14**, 1202 [1890]. — Heubner, Chem. Centralbl. **1894**, II, 896. — Camerer u. Söldner, Chem.-Ztg. **19**, 306 [1895]. — Sidler, Chem. Centralbl. **1903**, II, 767. — Zappert u. Jolles, Zeitschr. f. Biochem. **2**, 114 [1903].

4) Pagnoul, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **4**, 101 [1887]. — Klinger, Chem.-Ztg. **10**, 226 [1886]. — Lehmann, Chem.-Ztg. **18**, 184 [1894]. — Raspe, Chem. Centralbl. **1887**, 84. — Sidler, Chem. Centralbl. **1903**, II, 766. — Sherman, Amer. Chem. Soc. **25**, 132 [1902]. — Heubner, Chem. Centralbl. **1894**, II, 896. — Richmond, Chem. Centralbl. **1902**, 330. — Kirchner, Chem. Centralbl. **1890**, II, 790. — Timpe, Chem.-Ztg. **23**, 1040 [1899].

5) Voit, Zeitschr. f. Biol. **5**, 136 [1869].

6) Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 487 [1898]; **27**, 408, 574 [1899].

7) Werenskiold, Chem.-Ztg. **19**, 372 [1895].

8) Lintner, Chem. Centralbl. **1886**, 447. — Gohren, Landw. Versuchsstationen **7**, 351.

9) Richmond, Chem. Centralbl. **1896**, 1110. — Dinkler, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 364. — Hucho, Chem. Centralbl. **1898**, 471. — Dubois, Chem. Centralbl. **1902**, II, 950.

10) Strohmer, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **22**, 368 [1893]. — Besana, Chem.-Ztg. **16**, 1598 [1892]. — Trillat u. Forestier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1517 [1901].

11) Dubois, Chem. Centralbl. **1902**, II, 950. — Dinkler, Zeitschr. f. angew. Chemie, **1896** 364. — Abzac, Chem. Centralbl. **1896**, 825.

12) Vieth, Landw. Versuchsstationen **31**, 356. — Schrodt, Landw. Versuchsstationen **23**, 311.

13) Comaille, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **63**, 692 [1867].

14) Péligot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **3**, 414 [1836]. — Denigès, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **27**, 413. — Ellenberger, Chem. Centralbl. **1899**, 753.

15) Camerer u. Söldner, Chem.-Ztg. **19**, 306 [1895]; Zeitschr. f. Biol. **33**, 43 [1904]. — Vaudin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 623 [1894]. — Houdet, Chem. Centralbl. **1894**, II, 526. — Tiemann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 363 [1898]. — Sutherst, Chem. News **86**, 1 [1903]. — Lebelieu u. Lünde, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2546 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 220.

16) Leblanc u. Guillot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **34**, 585 [1852]. — Hofmeister, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 101 [1877]. — Kaltenbach, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 360 [1878]. — Lemaire, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 442 [1896]. — Leblanc u. Porcher, Biochem. Centralbl. **1**, 101, 226 [1902]. — Porcher, Biochem. Centralbl. **2**, 115 [1903]. — Schröder, Zeitschr. f. Gynäkol. u. Geburtshilfe **56**, 134 [1905]. — H. Ludwig, Wiener klin. Wochenschr. **1899**, 305. — Zacharjewesky, Zeitschr. f. Biol. **30**, 368 [1894]. — Ney, Archiv f. Gynäkol. **35**, 239 [1889]. — Gérard u. Oni, L'écho méd. du Nord **12**, 13—14 [1908].

17) Porcher u. Commandeur, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1533; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 862 [1904]. — Porcher, Chem.-Ztg. **27**, 576 [1903]; Oeuvre medico-chirurgiale Paris 1906; Biochem. Zeitschr. **23**, 400 [1910]. — Sieg, Diss. Gießen 1910.

18) Groß, Jahrb. f. Kinderheilk. **34**, 33 [1892]. — Langstein u. Steinitz, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 575 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 583.

Darstellung: Nach dem Ausfällen des Eiweißes und Phosphates aus der Milch wird durch Eindampfen des Filtrates, der „Molken", der Milchzucker gewonnen und kann durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden.

Bestimmung der Lactose (qualitativ allein): Fast alle qualitativen Proben sind mit denen anderer Zuckerarten identisch (s. z. B. Glucose, Saccharose). Charakteristischer ist die Osazonprobe. 1 T. Milchzucker liefert mit $1^1/_2$ T. Phenylhydrazin, 2 T. Natriumacetat und 30 T. Wasser nach $1^1/_2$stündigem Erwärmen erst beim Abkühlen das Osazon, welches bei 200° schmilzt[1]). 1 g Lactose liefert unter Maquennes Bedingungen 0,11 g Osazon. Ferner dient zum Nachweis, daß beim Aufkochen von 1 ccm Zuckerlösung, 2—3 ccm Wasser, 0,1 g oxalsaurem Phenylhydrazin und ein wenig Natriumacetat eine rosenrote bis tiefrote Farbe auftritt, wenn man 10 ccm 10proz. NaOH hinzufügt[2]). — Milchzuckerlösungen geben, wenn sie mit etwas Bleiacetat gekocht werden, beim nachherigen Zusatz von Ammoniak einen roten Niederschlag[3]). Mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung erhält man eine orangerote bis tiefbraune Färbung[4]). Mit NH_3 (10proz.) erhält man beim Kochen eine purpurrote Farbe (s. auch Maltose)[5]). Mit Diphenylhydrazin (+ wenig Essigsäure) violettrote, dann gelbbraune, dunkelschwarzgrüne, endlich braune Färbung (in der Wärme). Der Farbstoff ist in Amylalkohol, Chloroform, Äther löslich (grün)[6]).

Lactose neben anderen Zuckern: Lactose neben Arabinose, Glucose, Mannose, Galaktose, Lävulose läßt sich nach dem Verfahren Tanrets bestimmen, das dem bei Maltose angegebenen gleicht (s. dieses)[7]). Dieses Verfahren beruht auf der Trennung der Hydrazone, die in Essigester verschieden leicht löslich sind. Außerdem hat das Lactosazon, das in Alkohol leichter löslich ist als das der Monosen, einen niedrigeren Schmelzpunkt; ferner ist es in heißem Wasser verhältnismäßig leicht löslich[8]). — Lactose neben Rohrzucker: Zusammenfassend berichten über die Brauchbarkeit der einzelnen Proben Beythien und Friedrich[9]). Entwässerte Oxalsäure mit Rohrzucker auf 100° erhitzt gibt Schwärzung; mit Milchzucker tritt dieselbe nicht ein[10]). Rohrzucker mit konz. H_2SO_4 behandelt gibt sofort Schwärzung, Milchzucker kaum nach mehreren Stunden[11]). Rohrzucker gibt mit Resorcin + HCl eine charakteristische rotgelbe Färbung (s. dieses), Milchzucker nicht[12]). Quantitativ brauchbar ist die Inversionsmethode. Mit Citronensäure wird Saccharose invertiert (nach 10—30 Minuten), Lactose nicht. Durch Bestimmung der Drehung vor und nach der Inversion läßt sich der Lactosegehalt berechnen[13]). Kultiviert man den Bac. bulgaricus in einer lactose- und saccharosehaltigen Lösung, so wird nur die Lactose zerstört; die Saccharose läßt sich dann durch Inversion bestimmen[14]). Lactose neben Maltose: Saccharomyces anomalus vergärt nur Maltose, Milchzucker aber nicht[15]).

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 582 [1884]; **20**, 828 [1887]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 799 [1891]. — De Graaff, Chem. Centralbl. **1905**, 1573.

[2]) Riegler, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **1901**, 206; **1903**, 1434.

[3]) Rubner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 480 [1885]; Zeitschr. f. Biol. **20**, 387 [1885]. — Wulpius, Archiv d. Pharmazie **3**, 24 [299].

[4]) Rosenbach, Chem. Centralbl. **1892**, 966.

[5]) Wöhlk, Zeitschr. f. analyt. Chemie **43**, 670 [1904].

[6]) De Graaff, Pharmac. Weekblad **42**, 685 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, **II**, 991.

[7]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 392 [1902]. — L. Baker u. Hulton, Chem.-Ztg. **43**, 1213 [1910].

[8]) Blyth, Chem. Centralbl. **1895**, II, 465. — Utz, Chem. Centralbl. **1902**, 336. — Porcher, Chem.-Ztg. **27**, 576 [1901]. — Bierey, Biochem. Centralbl. **1**, 465 [1902].

[9]) Beythien u. Friedrich, Pharmaz. Centralhalle **48**, 39 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, **I**, 763.

[10]) Lorin, Zeitschr. f. analyt. Chemie **18**, 107.

[11]) Landin, Chem.-Ztg. **24**, 211 [1900]. — Schmidt, Chem.-Ztg. **24**, 272 [1900].

[12]) Conrady, Chem.-Ztg. **19**, 15 [1895]; Apoth.-Ztg. **94**, 984 [1895]. — Carlson, Chem.-Ztg. **27**, 73 [1903]; Pharmaz. Centralhalle **1903**, 133. — Rosin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 555 [1903]. — Decker, Pharmac. Weekblad **42**, 186 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, **I**, 1114.

[13]) Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **47**, 336 [1897]. — Stokes u. Bodmer, Chem. News **51**, 193 [1886]. — Jones, Chem.-Ztg. **13**, 140 [1889]. — Mecke, Chem.-Ztg. **24**, 4 [1900]. — Bigelow u. Mac-Elroy, Amer. Chem. Soc. **15**, 668 [1893]. — Grünhut u. Riber, Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 19 [1900]; Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 393. — Richardson u. Jaffé, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 309 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, **I**, 1672. — Harrison, The Analyst **29**, 248 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, **II**, 1170.

[14]) Margaillan, Acad. des Sciences, 3. Jan. 1910; Chem.-Ztg. **34**, 68 [1910].

[15]) Boyden, Amer. Chem. Soc. **24**, 993 [1900].

Quantitativ: Die quantitative Bestimmung kann durch das Drehungsvermögen geschehen[1]). Ferner kann man Lactose durch Reduktionserscheinungen (Fehlingsche Lösung) bestimmen. Die Fehlerquellen sind hier denen des Traubenzuckers gleich. 0,5 g Milchzucker reduzieren 74 ccm Fehlingsche Lösung[2]). Gewichtsanalytisch bestimmt man Lactose nach Allihns Verfahren: 1 g Milchzucker (1 proz. Lösung) reduziert 322,5 ccm Knappscher Lösung und 214,5 ccm Sachsescher Lösung[3]).

Bestimmung des Milchzuckers in der Milch[4]). Nur die Fehlingsche Titrationsmethode[3]) soll brauchbar sein. Ferner kann der Milchzucker durch Polarisation bestimmt werden, nachdem alle Eiweißkörper durch Mercurinitratreagens oder durch kolloidales Eisenhydroxyd ausgefällt sind[5]). — 40 g KJ, gelöst in 200 ccm Wasser, werden mit 55 g HgJ_2 geschüttelt, zu 500 ccm aufgefüllt und dann filtriert. 15 ccm Milch werden mit 7,5 ccm obiger Lösung und 7,5 ccm 20 proz. H_2SO_4 versetzt, dann wird auf 100 ccm aufgefüllt und das Filtrat polarisiert[6]). — Neuerdings wird behauptet, daß neben dem Milchzucker noch eine andere linksdrehende Substanz in der Milch vorhanden sei; aus diesem Grunde soll nur die Reduktionsmethode brauchbare Werte liefern[7]).

Darstellung von Milchzucker aus Harn. Der Harn wird mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit Ammoniak behandelt und das so gewonnene Filtrat wird abwechselnd mit Ammoniak und Bleiacetat gefällt, bis keine Drehung mehr nachweisbar ist. Die gesammelten Pb-Niederschläge werden mit H_2S zersetzt, mit Ag_2O geschüttelt, filtriert, aufs neue mit H_2S behandelt, um vom Ag zu befreien. Das Filtrat wird mit $BaCO_3$ eingedampft, filtriert, mit 90 proz. Alkohol versetzt und vom Niederschlag filtriert. Sodann läßt man über H_2SO_4 krystallisieren[8]).

Physiologische Eigenschaften: Intravenös eingeführter Milchzucker soll nach älteren Angaben nicht abgebaut werden[9]). Neuere Befunde haben ergeben, daß das Blutplasma nach parenteraler Milchzuckerzufuhr imstande ist, dieses Disaccharid anzugreifen[10]). In Magen und Darm wird Lactose vollkommen verwertet, wahrscheinlich nach voraufgegangener Hydrolyse[11]). Im Darme der Säugetiere sind außerdem Fermente vorhanden, welche die Lactose hydrolysieren[12]). Rasche Assimilation von Milchzucker steigert den Blutdruck und vermindert die Pulsfrequenz. Von 450 g eingeführter Lactose erschienen nach 3 Stunden 0,13% im Harn wieder[13]). Bei der Injektion von Milchzucker steigt der Respirationsquotient an[14]). Wird auf 1 kg Körpergewicht 1 g Lactose injiziert, so werden nach 1 Stunde

---

[1]) Rathgen u. Landolt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 196 [1888]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 31 [1888]; **41**, 518 [1891]. — Wiley u. Ewell, Amer. Chem. Soc. **18**, 428 [1896].

[2]) Boedeker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 264 [1857]. — Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 330 [1858]. — Rigaud, Städeler u. Krause, Chem. Centralbl. **1894**, 936. — Pellet u. Biard, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **34**, 553 [1884]. — Pagnoul, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **4**, 99 [1887]. — Jones, Chem.-Ztg. **13**, 130 [1889]. — Soxhlet, Journ. de Pharm. et de Chim. [2] **21**, 261. — Kjeldahl, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **37**, 23 [1896].

[3]) Soxhlet, Zeitschr. f. analyt. Chemie **1881**, 434. — Chapelle, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **10**, 395. — Schoorl, Zeitschr. f. angew. Chemie **1899**, 635. — Peska, Chem.-Ztg. **19**, 258 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 916 [1895]. — Riegler, Chem. Centralbl. **1901**, II, 872.

[4]) Patein, Journ. de Pharm. et de Chim. **20**, 385 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1768; **1906**, II, 1877; Bulletin de la Soc. chim. **35**, 1022 [1906].

[5]) Droop Richmond, Chem.-Ztg. **43**, 1213 [1910].

[6]) Scheibe, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 1 [1901].

[7]) Correy, Amer. Chem. Analyst **14**, 187 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 477.

[8]) Hofmeister, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 101 [1877].

[9]) Bourquelot u. Troisier, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **19**, 297. — Dastre, Chem. Centralbl. **1889**, II, 296; Arch. de Physiol. **22**, 103 [1890]. — Voit, Chem.-Ztg. **20**, 236 [1896].

[10]) Abderhalden u. Brahm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 429 [1910].

[11]) Voit, Zeitschr. f. Biol. **28**, 245 [1891]; Chem. Centralbl. **1897**, II, 868. — Müller, Archiv f. d. ges. Physiol. **39**, 576. — Weinland, Zeitschr. f. Biol. **38**, 16 [1899]. — Röhmann u. Nagano, Archiv f. d. ges. Physiol. **95**, 584 [1903].

[12]) Charrin u. Brocard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 188 [1901]. — Weinland, Zeitschr. f. Biol. **38**, 16, 40 [1899]. — Röhmann u. Nagano, Archiv f. d. ges. Physiol. **95**, 533.

[13]) Miura, Zeitschr. f. Biol. **32**, 284 [1895].

[14]) Harley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 898 [1893].

48,7% wieder im Harn ausgeschieden[1]). — Während normalerweise große Mengen Milchzucker vom Körper verbrannt werden, vermag der schwere Diabetiker dies nicht mehr und bei ihm wird der meiste Zucker in Glucose verwandelt und als solche im Harn ausgeschieden[2]). Der Milchzucker, der im Harn der Schwangeren und Wöchnerinnen auftritt (s. auch Vorkommen der Lactose), stammt aus den Milchdrüsen[3]). Entfernt man diese Drüsen, wenn die Lactosurie schon eingesetzt hat, so verschwindet auch der Milchzucker[4]). Dagegen stellte sich nach Versuchen von Porcher sofort eine Glucosurie ein, die nach 24 Stunden wieder verschwindet[5]). — Milchzucker übt auf weiße Blutkörperchen eine chemotaktische Wirkung aus, bei roten Blutkörperchen wirkt er agglutinierend[6]). Milchzucker setzt die Menge der Ätherschwefelsäuren im Darm herab[7]) und vermindert die Eiweißfäulnis (Indolbildung)[8]). Ferner wirkt Milchzucker günstig auf die Parthenogenesis[9]). Oft wirken jedoch auch Milchzuckerlösungen für Seetiere giftig[10]). Im Pankreassaft soll nach Weinland[11]) nach langdauernder Milchnahrung eine Anpassung des Pankreas an Lactose stattfinden, nach Plunner[12]) ist dies nicht der Fall.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Milchzucker kommt nach den Angaben Erdmanns[13]) und Schmögers[13]) in 5 Modifikationen, nach den Angaben Tanrets[14]) nur in 3 Modifikationen vor. Roux[15]) und Trey[16]) nehmen sogar nur 2 Modifikationen an, indem sie nur die α- und γ-Form anerkennen.

α-Modifikation $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Das gewöhnliche Milchzuckerhydrat. Nach den einen Angaben bildet Lactose rhomboedrisch-hemiedrische Krystalle, a : b : c = 0,3259 : 1 : 1,6092[17]); nach den anderen monokline Krystalle, a : b : c = 0,3677 : 1 : 0,2143[18])[19]). Geschmack schwach süß. Spez. Gew.: 1,5384[20]), 1,534, 1,530[21]). Beim Erwärmen[22]) geht das Krystallwasser bei 100° nicht fort; erst bei 145—150° entweicht es unter teilweiser Zersetzung. Milchzucker ist leicht löslich[23]) in H_2O. 1 T. Zucker in 5,87 T. H_2O (10°), 1 T. Zucker in 2,5 T. H_2O (100°). Er bildet leicht übersättigte Lösungen. Milchzucker ist unlöslich[24]) in Alkohol, Äther; sehr schwer löslich in heißer Essigsäure. Drehung: Der Milchzucker dreht

[1]) Pavy, Journ. of Physiol. **24**, 479.

[2]) Külz, Pathologie und Therapie des Diabetes. Marburg 1874. — v. Noorden, Handbuch **2**, 56 [1907]. — Socin, Diss. Straßburg 1904. — Borchardt u. Finkelstein, Deutsche med. Wochenschr. **1893**, Nr. 41.

[3]) Ludwig, Wiener klin. Wochenschr. **1899**, 305. — Ney, Archiv f. Gynäkol. **35**, 239 [1899]. — Zülzer, v. Noordens Beiträge **2**, 46 [1894].

[4]) De Sméty, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **50**, 754 [1898]; **1873**, 188; **1874**, 120; **1876**, 190. — Bert, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1883**, 193; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **9**, 775 [1885]. — Porcher, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 1905.

[5]) Porcher, Biochem. Zeitschr. **25**, 401 [1910].

[6]) Hédon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 309 [1901].

[7]) Schmitz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 401 [1879].

[8]) Schmitz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 378 [1881]. — Winternitz, Chem. Centralbl. **1892**, II, 178. — Seelig, Chem. Centralbl. **1896**, II, 979. — Eisenstadt, Chem. Centralbl. **1897**, II, 424.

[9]) Bataillon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 79 [1903].

[10]) Loeb, Archiv f. d. ges. Physiol. **97**, 394. — Fühner, Biochem. Centralbl. **2**, 250 [1902].

[11]) Weinland, Zeitschr. f. Biol. **38**, 607 [1899].

[12]) Plunner, Journ. of Physiol. **34**, 93 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1276.

[13]) Schmöger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1922 [1880]; Centralbl. f. Agrik.-Chemie **1885**, 130. — Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2180 [1880].

[14]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 625 [1895]; **15**, 349 [1896].

[15]) Roux, Annales de Chim. et de Phys. [7] **30**, 422 [1906].

[16]) Trey, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 620 [1903].

[17]) Schabus, Bestimmung der Krystallgestalten. Wien 1855.

[18]) Wulf, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1089 [1888].

[19]) Traube, Jahrb. f. Mineralogie **7**, 430.

[20]) Boedeker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 264 [1857].

[21]) Pionchon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 1523 [1897].

[22]) Jones, Chem.-Ztg. **13**, 140 [1889]. — Camerer u. Söldner, Zeitschr. f. Biol. **33**, 35 [1896].

[23]) Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 228 [1856]. — Lieben, Chem. Centralbl. **1856**, 548. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 101 [1874].

[24]) Vulpius, Annales de Chim. et de Phys. [3] **24**, 290 [1848]. — Lobry de Bruyn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 784 [1892]; — Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 19 [1889]. — Foery, Monatshefte f. Chemie **24**, 357 [1903]. — Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 134 [1895]. — Trey, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 620 [1903].

rechts[1]). Es ist $[\alpha]_D^{20} = +52,53°$, $[\alpha]_D = +52,89°$[2]). Die Drehung ist sehr wenig abhängig von der Konzentration und der Temperatur. Frische Lösungen zeigen Multirotation[3]). So ist nach Tollens und Parcus[4]) $[\alpha]_D = 82,91°$ nach 8 Minuten (c = 4,841 g in 100 ccm), $[\alpha]_D = 79,69°$ nach 20 Minuten, $[\alpha]_D = 70,04°$ nach 60 Minuten, $[\alpha]_D = 54,32$ nach $4^1/_2$ Stunden, $[\alpha]_D = 52,53$ nach 24 Stunden. Salze[5]) verlangsamen das Verschwinden der Multirotation, geringe Mengen von Säuren bringen sie rasch fort. Ammoniak hebt auch sofort die Multirotation auf. Alkalien[3]) [6]) beeinflussen die Drehung und rufen eine Abnahme der spez. Drehung hervor; wahrscheinlich tritt hierbei teilweise Umlagerung ein. Eine Lactoselösung von konstanter[7]) Drehung enthält ein Gemisch der α- und γ-Modifikation.

β-Modifikation. Diese hat nach Erdmann und Schmöger[8]) die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$; nach Tanret $C_{12}H_{22}O_{11} + {}^1/_2\, H_2O$. Die Darstellung geschieht nach Erdmann und Schmöger[8]) durch Erwärmen des Lactosehydrates auf 130°, wobei unter H_2O-Verlust die β-Modifikation entsteht, die dieselben physikalischen Konstanten hat wie die α-Modifikation. Tanret[9]) erhält seine β-Verbindung, wenn er das Hydrat bei 85—86° krystallisieren läßt, oder wenn man die α-Verbindung in der Kälte mit Alkohol versetzt. Die frische Lösung hat die Drehung $[\alpha]_D = +55°$; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

γ-Modifikation[10]). Nach Erdmann und Schmöger[8]) entsteht diese Verbindung, wenn man eine Milchzuckerlösung (2—6 g) auf dem Wasserbade ganz zur Trockne bringt; es entstehen dabei kleine Krystalle, die Halbrotation zeigen (anfangs $[\alpha]_D = +32,8°$). Tanret[9]) stellt seine γ-Modifikation durch schnelles Eindampfen des Hydrates bei 108° dar und trocknet dann noch über konz. H_2SO_4. Die darauf wieder gelösten Krystalle werden mit Alkohol ausgefällt; diese Lösung und Fällung wird mehrmals wiederholt. Die wasserfreien Krystalle gehen beim Stehen der wässerigen Lösung leicht in die α-Form über. Frisch bereitet ist die Drehung $[\alpha]_D = +34,5°$.

δ-Modifikation. Das Vorkommen dieser Modifikation wird von Tanret[9]) geleugnet. Nach Schmöger[8]) und van Leent[11]) erhält man sie aus Zuckerlösungen beim Eindampfen von geringen Mengen in kleinen Schichten, als nicht hygroskopische Masse, die aus kleinen Krystallen bestehen soll. Die Drehung ist die des Milchzuckerhydrates (α-Modifikation).

ε-Modifikation[8]) [11]). Auch diese Modifikation konnte Tanret[9]) nicht beobachten. Sie soll beim Lösen der β- und γ-Modifikation entstehen; amorphe Masse mit dem Drehungsvermögen der α-Modifikation.

Die Verbrennungswärme des wasserfreien Milchzuckers[12]) beträgt bei konstantem Volumen für 1 g 3951,5 cal. resp. 3920,0 cal., für 1 g-Mol. 1351,4 Cal. resp. 1340,6 Cal.; bei konstantem Druck für 1 g-Mol. 1351,4 Cal. resp. 1340,6 Cal. Die Bildungswärme[12]) ist

[1]) Schmöger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1922 [1880]. — Denigès u. Bonnano, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **17**,363. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 99 [1874]. — Richmond, Chem. Centralbl. **1893**, 101. — Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 349 [1896]. — Trey, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 620 [1903].

[2]) Gillot, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. **1904**, 834; Chem. Centralbl. **1904**, **II**, 891.

[3]) Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 228 [1856]. — Trey, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 620 [1903]. — Hammerschmidt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 939 [1890]. — Schmöger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2130 [1878]; **14**, 2121 [1879]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 99 [1874]. — Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2132 [1882]; **16**, 2270 [1883]. — Roux, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **22**, 585 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, **I**, 812.

[4]) Tollens u. Parcus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **257**, 170 [1890].

[5]) Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2132 [1882]; **16**, 2270 [1883]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 101 [1874]. — Schulze u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 219 [1892]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **42**, 750 [1892].

[6]) Svoboda, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 107 [1896].

[7]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. **33**, 337 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1142.

[8]) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2180 [1880]. — Schmöger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1915 [1880]; **25**, 1455 [1892].

[9]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 625 [1895]; **15**, 349 [1896].

[10]) Trey, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 620 [1903]. — Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2132 [1882].

[11]) Van Leent, Diss. 1894.

[12]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892]. — Gibson, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 413 [1892].

535,6 cal. resp. 546,4 cal. Die Verbrennungswärme des Milchzuckerhydrates[1][2]) beträgt bei konstantem Volumen für 1 g 3768,8 Cal. resp. 3729,0 Cal. resp. 3777,1 Cal., für 1 g-Mol. 1345,2 Cal. resp. 1340,6 Cal. resp. 1359,8 Cal.; bei konstantem Druck für 1 g-Mol. 1345,2 Cal. resp. 1340,6 Cal. resp. 1359,8 Cal. Die Bildungswärme[2]) ist 610,8 Cal. resp. 615,4 Cal. resp. 596,2 Cal. Über 130° erwärmt[3]), färbt sich Milchzucker gelb; bei 170—180° tritt Bildung von Lactocaramel ein (löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol). Das Lactocaramel bildet eine Cu- und eine Pb-Verbindung. — Bei der trocknen Destillation entstehen dieselben Produkte wie bei Glucose (s. diese). — Reduktion: Bei der Reduktion von Lactose (mit Na-Amalgam) entstehen Mannit, Dulcit, Milchsäure, Alkohol, Isopropylalkohol, Hexylalkohol.[4]) Bei der Reduktion mit Ca-Amalgam (unter Durchleitung von CO_2 und Turbinieren) entsteht Lactobiotit, $C_{12}H_{14}O_{11}$ [5]). — Wasser: Mit Wasser[6]) auf 170° erhitzt, erhält man aus Lactose Ameisensäure, Kohlensäure, Ulminsäure. Auch Brenzcatechin entsteht dabei. — Halogene: Brom[7]): Durch mäßige Einwirkung von Brom auf Milchzucker entsteht Lactobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ (s. diese); durch stärkere Einwirkung erhält man d-Galaktonsäure (s. diese). Jod mit Borax liefert auch Lactobionsäure; Jod und K_2CO_3 ergibt etwas Jodoform[8]). — Oxydationsmittel: Verdünnte HNO_3 liefert CO_2, Oxalsäure, d-Weinsäure, Traubensäure, Zuckersäure und Schleimsäure[9]). Mit $KMnO_4$ bei mäßiger Oxydation entstehen Oxalsäure; bei starker Oxydation wird CO_2 und H_2O gebildet[10]). $K_2Cr_2O_7$ liefert viel Furol (schon in der Kälte)[11]). $CuSO_4 + NaOH$ liefern Oxalsäure, Pektolactinsäure $C_8H_8O_6 + 2\,H_2O$ und Galaktinsäure, $C_{14}H_{10}O_9$ [12]). Fehlingsche Lösung, Ag und Hg-Salze werden von Lactose reduziert[13]). — Alkalien: Milchzuckerlösungen mit Alkalien[14]) zersetzen sich sehr schnell (Bräunung), unter Bildung von CO_2, $CH_3—COOH$, Milchsäure (bis 50%), $H—COOH$. Auch Brenzcatechin entsteht dabei. Beim Schmelzen mit Alkali entsteht neben CO_2 und Oxalsäure auch wenig Bernsteinsäure[15]). Geringe Mengen Alkalien bewirken Umlagerung[16]) (Drehungsabnahme). So entsteht aus 10 g Milchzucker + 10 g $^1/_1$ n-KOH + 50 ccm H_2O

---

[1]) Stohmann u. Langcein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892]. — Gibson, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 413 [1892].

[2]) Berthelot u. Vieille, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 1284 [1886]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 457 [1886]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **47**, 867 [1887].

[3]) Gélés, Annales de Chim. et de Phys. [3] **52**, 355 [1858]. — Lieben, Chem. Centralbl. **1856**, 548.

[4]) Bouchardat, Annales de Chim. et de Phys. [4] **27**, 75 [1872]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **73**, 462, 1008 [1872]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **16**, 26 [1872].

[5]) Neuberg u. Marx, Biochem. Zeitschr. **3**, 539 [1907].

[6]) Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 16 [1871]. — Munk, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 357 [1877]. — Löwe, Bulletin de la Soc. chim. [2] **8**, 425 [1863].

[7]) Fischer u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 361 [1889]. — Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 281 [1861]; **122**, 196 [1861]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2631 [1888].

[8]) Romyn, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 350. — Millon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **21**, 828 [1845].

[9]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 1 [1860]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **49**, 341 [1859]. — Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 228 [1856]. — Kent u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 38 [1885].

[10]) Laubenheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 283 [1872].

[11]) Guckelberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 39 [1847]. — Croß, Bevan u. Beadle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 30, 2522 [1893].

[12]) Boedeker u. Struckmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 264 [1857].

[13]) Nihoul, Chem.-Ztg. **17**, 500 [1893]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **33**, 55 [1883]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 200 [1883]. — Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 132 [1856]. — Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **32**, 709 [1882]. — Ruizand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 665 [1895].

[14]) Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2132 [1882]. — Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 347 [1871]. — Kjeldahl, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **37**, 27 [1887]. — Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 498 [1881]. — Duclaux, Chem. Centralbl. **1894**, 169. — Cazeneuve u. Haddon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 737 [1895].

[15]) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 76 [1866].

[16]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 156, 203 [1895]; **15**, 92 [1896]; **16**, 257, 262, 274 [1897]; **18**, 148 [1899]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 949, 1090 [1895]; **46**, 669 [1896]; **49**, 726 [1899]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3078 [1895].

viel d-Galaktose und wenig Pseudo-tagatose, nicht aber d-Glucose. $Ca(OH)_2$ [1]) liefert mit Milchzucker Isosaccharinsäure $CH_2OH—CH \cdot OH—CH_2COH \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2O}{COOH}$ (s. diese). Neben dem Isosaccharin können auch reichliche Mengen Metasaccharin und Parasaccharin gewonnen werden (s. diese). — Säuren: Bei der Hydrolyse mit Säuren [2]) entstehen gleiche Teile d-Glucose und d-Galaktose. Magensaft greift trotz der freien HCl nicht an [3]). Längeres Kochen von Milchzucker mit verdünnten Säuren liefert Ameisensäure, Lävulinsäure, Humusstoffe [4]).

Gärung und Fermente: Reine Hefe, befreit von allen anderen Fermenten, vergärt Milchzucker nicht [5]). Auch Zymase ruft keine Gärung hervor [6]). Jedoch gibt es in vielen Hefen ein Ferment, Lacto-glukase, das Milchzucker in Alkohol und CO_2 zu spalten vermag [7]). Ob dabei vorher eine Hydrolyse sattfindet, ist nicht bekannt. Auch das Kefir, Mazun usw. sind Körper, die Lacto-glukase enthalten. Im Pflanzenreich [8]) sind Lacto-glukasen auch verbreitet, wie z. B. in den Samen der Rosaceen; im Tierreich enthalten viele Enzyme auch Milchzucker spaltende Fermente, wie z. B. Ptyalin, Pepsin, Trypsin, Lab usw. Über die ausführliche Literatur siehe bei v. Lippmann [9]). Auch einige Schimmel- und Spaltpilze erzeugen [10]) aus Milchzucker CO_2 und Alkohol. — Milchsäuregärung: Milchzucker ist der Milchsäuregärung [11]) fähig, jedoch nur in Anwesenheit von Nährlösungen und säurebindenden Substanzen; geringe Mengen anorganischer Säuren hemmen die Entwicklung. Diese Gärung kann durch verschiedene Erreger hervorgebracht werden, der hauptsächlichste mit ist der Bacillus acidi lactici. — Buttersäuregärung: Auch der Buttersäuregärung [12]) unterliegt der Milchzucker leicht; viele verschiedene Mikroben sind imstande, dieselbe herbeizuführen.

---

[1]) Kiliani u. Loeffler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1196 [1904].

[2]) Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 228 [1856]. — Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 347 [1856]. — Tollens u. Kent, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 40 [1885]. — Ost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3006 [1890]. — Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3048 [1885]. — Stokes u. Bodmer, Chem. News **51**, 193 [1885]. — Jones, Chem.-Ztg. **13**, 140 [1889].

[3]) Abbot, Zeitschr. f. Biol. **28**, 789 [1891].

[4]) Rodewald u. Tollens, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **4**, 91 [1880]. — Conrad u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2849, 2875 [1886].

[5]) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 347 [1856]. — Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **50**, 332, 362 [1876]. — Bouchardat, Annales de Chim. et de Phys. [4] **27**, 75 [1873]. — Boullanger, Chem. Centralbl. **1897**, II, 1011. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2895, 3479 [1894]. – Hansen, Chem. Centralbl. **1888**, 1209. — Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1031 [1894]. — Anselmind, Pharmaz. Centralhalle **49**, 99 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 990.

[6]) Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1090 [1898].

[7]) Adametz, Chem. Centralbl. **1889**, 260; **1893**, II, 111. — Martinaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 1067 [1889]. — Kayser, Chem. Centralbl. **1891**, II, 548. — Beyerinck, Chem. Centralbl. **1897**, II, 1012.

[8]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2895, 3479 [1894]. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 693 [1895]. — Wroblewski, Chem. Centralbl. **1902**, 272. — Richmond, Chem. Centralbl. **1893**, 101. — Pottevin, Biochem. Centralbl. **1**, 442 [1902]. — Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 56 [1903]. — Porcher, Bulletin de la Soc. chim. **33**, 1285 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 970.

[9]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten. II, S. 1553ff.

[10]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 45 [1878]. — Vieth, Chem. Centralbl. **1887**, 248. — Lorin, Zeitschr. f. analyt. Chemie **18**, 107. — Kayser, Chem. Centralbl. **1892**, 483. — Wehmer, Chem.-Ztg. **24**, 334 [1900]. — Lindner, Chem. Centralbl. **1901**, 56, 404. — Laborde, Chem. Centralbl. **1897**, 506.

[11]) Kayser, Chem. Centralbl. **1895**, 92. — Baier, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **24**, 612 [1895]. — Hueppe, Chem. Centralbl. **1884**, 315. — Vignal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **105**, 311 [1887]. — Grotenfeld, Chem. Centralbl. **1889**, 595. — Haake, Chem. Centralbl. **1902**, 1122. — Hirschfeld, Chem. Centralbl. **1890**, II, 627. — Günther u. Thierfelder, Chem. Centralbl. **1896**, 269. — Leichmann, Chem. Centralbl. **1896**, 824. — Kozai, Chem.-Ztg. **23**, 193 [1899]. — Péré, Chem.-Ztg. **18**, 7 [1894]; Chem. Centralbl. **1898**, 518. — Epstein, Chem. Centralbl. **1900**, II, 491.

[12]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 45 [1878]; **15**, 879 [1882]; **16**, 844 [1883]. — Kedrowski, Chem.-Ztg. **16**, 146 [1892]. — Baier, Chem. Centralbl. **1895**, 697. — Botkin, Chem. Centralbl. **1892**, 484. — Klecki, Chem. Centralbl. **1896**, II, 254. — Schattenfroh u. Graßberger, Chem. Centralbl. **1899**, II, 1060, 1249.

Schleimige Gärung: Diese wird vielfach, besonders an Milch[1]), beobachtet; es entsteht dabei z. B. viel Gummi, neben geringen Mengen Alkohol und Milchsäure[2]). — In gewissen Hefen befindet sich ein Ferment, die Lactase, welche Lactose in Galaktose und Glucose spaltet[3]). Auch in der Darmschleimhaut der Säuglinge wurde solches Ferment nachgewiesen[4]).

Derivate: Lactose-trinitrat $C_{12}H_{19}O_{17}N_3 = C_{12}H_{19}(NO_2)_3O_{11}$. Entsteht beim Vermischen von Milchzucker 1 T. + HNO_3 (spez. Gew. 1,5) 5 T. + 2 T. konz. H_2SO_4, alles eisgekühlt; die abgeschiedene Masse (Gemisch mehrerer Nitroverbindungen) wird mit Alkohol extrahiert, nachher wird ausgewaschen und getrocknet; nur das Trinitrat geht in Lösung[5]). Weiße Masse. Spez. Gew. (0°) 1,479. Schmelzp. 37°. Bei 110° explosiv.

Lactose-tetranitrat $C_{12}H_{18}O_{19}N_4 = C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$. Bildet sich aus dem Trinitrat durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure[5]). Amorphes Pulver. Schmelzp. 80°. Löslich in Alkohol, Äther. Explosiv.

Lactose-pentanitrat $C_{12}H_{17}O_{21}N_5 = C_{12}H_{17}(NO_2)_5O_{11}$. Diese Verbindung ist im Rückstand des Alkoholextraktes des Trinitrates enthalten (s. dieses). Sie bildet sich ferner, wenn man Milchzucker in eisgekühlte Salpeterschwefelsäure einträgt und dann mit H_2O [5])[6]) ausfällt. Tafeln oder Blättchen. Schmelzp. 139—140°. Spez. Gew. (0°) 1,684. Löslich in Alkohol, unlöslich in H_2O. Explosiv.

Lactose-hexanitrat $C_{12}H_{16}O_{23}N_6 = C_{12}H_{16}(NO_2)_6O_{11}$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Octonitrates (s. dieses)[7]). Schmelzp. 70°. Zersetzungsp. 81°.

Lactose-octonitrat $C_{12}H_{14}O_{27}N_8 = C_{12}H_{14}(NO_2)_8O_{11}$. Darstellung wie beim Octoacetat. Dünne monokline Tafeln oder Blättchen. Schmelzp. 145—146°. Löslich in heißem Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Aceton. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +74,2°$ (c = 2,8, Methylalkohol)[7])[8]). Reduziert. Die Krystalle verwittern zu Oxalsäure.

Lactose-monacetat $C_{14}H_{24}O_{12} = C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$ } Bilden sich beide bei der unvoll-
Lactose-diacetat $C_{16}H_{26}O_{13} = C_{12}H_{20}(C_2H_3O)_2O_{11}$ } ständigen Verseifung des Octoacetates[9])

Lactose-tetracetat $C_{20}H_{30}O_{15} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$. Entsteht aus Lactose (5 g) + Essigsäureanhydrid in der Wärme[10]). Körnige, zerfließliche Masse. Löslich in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +50,1°$ (c = 7,46, Wasser).

Lactose-octacetat $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ [10])[11]). Milchzucker (5 g) + Essigsäureanhydrid (20 g) + Na-Acetat (wasserfrei) (5 g) werden bis zum Sieden erhitzt, dann in H_2O gegossen; die abgeschiedene Masse wird mit Alkohol überschichtet und dann daraus umkrystallisiert[12]). Es bildet sich ferner aus Milchzucker + Essigsäureanhydrid + $ZnCl_2$ [13]). Weiße Tafeln oder Nadeln. Schmelzp. 86° [10])[12]), 98° [11]), 95—100° [10]), 106° [14]), 84—99° [13]). Löslich in heißem Alkohol, Benzol, Toluol, Eisessig, Chloroform; unlöslich in Wasser, Äther. Die

---

1) Schmidt-Mühlheim, Landw. Versuchsstationen **28**, 91 [1898]. — Kramer, Monatshefte f. Chemie **10**, 467 [1889]. — Vandam, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. **9**, 257. — Happ, Chem. Centralbl. **1894**, 161. — Adametz, Landw. Versuchsstationen **20**, 185 [1890]; Chem. Centralbl. **1890**, 431. — Gruber, Chem.-Ztg. **26**, 144 [1902]. — Peterson, Chem. Centralbl. **1900**, 307. — Tillmanns, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1337.

2) Leichmann, Landw. Versuchsstationen **43**, 375.

3) Beyerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **6**, 44

4) Röhmann u. Lappe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2506 [1895]. — Pautz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **32**, 303 [1895].

5) Sokoloff, Chem. Centralbl. **1882**, 170; Bulletin de la Soc. chim. [2] **38**, 138 [1882]. — Gé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2238 [1882]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **9**, 189 [1882]. — Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

6) Vohl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 360 [1849]. — Sokoloff, Chem. Centralbl. **1882**, 170. — Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

7) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

8) Reinsch, Jahrb. d. Chemie **1849**, 469. — Vohl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 360 [1849].

9) Demole, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **89**, 481 [1879].

10) Schützenberger u. Naudin, Bulletin de la Soc. chim. [2] **12**, 208 [1869].

11) Demole, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1935 [1879]. — Schmöger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1452 [1892]. — Kremann, Monatshefte f. Chemie **23**, 483 [1903].

12) Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 265 [1880].

13) Ditmar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1953 [1902]; Monatshefte f. Chemie **23**, 865 [1903].

14) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 841 [1902].

Drehung beträgt $[\alpha]_D = -3,5°$. — Vielleicht bestehen 2 Isomere (Verschiedenheit der Schmelzpunkte). Das Octoacetat reduziert Fehlingsche Lösung.

Acetochlorlactose $C_{26}H_{35}O_{17}Cl = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7ClO_{10}$. Diese Verbindung existiert in 2 Formen[1])[2])[3]). Die Darstellung beider Formen ist bei Acetochlor-Glucose beschrieben. Die Verbindungen lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Ligroin trennen[2]). Nur die zweite Form entsteht durch Abkühlen einer Lösung von 12,5 g Lactose + 100 ccm Essigsäureanhydrid auf —20°. Sättigen in dieser Kälte mit HCl-Gas, Schütteln (24 Stunden), Verdampfen im Vakuum, Lösen in Benzol und endlich Ausfällen mit Ligroin. 1. Form: Prismen; Schmelzp. 57—59°; löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Benzol, wenig löslich in H_2O, Ligroin. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +76,2°$ (c = 4,72, Benzol); sie reduziert. 2. Form: Prismen; Schmelzp. 118—120°; unlöslich in Ligroin, sonst ebenso löslich wie Form 1; Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +73,5°$ (c = 4,72, Benzol); Ditmar[1]) u. a. erhielten diese Form aus Äther in Prismen vom Schmelzp. 129°, aus Petroläther in solchen vom Schmelzp. 141°.

Acetobromlactose $C_{26}H_{35}O_{17}Br = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7BrO_{10}$ [1]). Darstellung s. bei Acetobromglucose. Prismen. Schmelzp. 134° (Äther). Schmelzp. 138° (Benzol + Petroläther). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Benzol, Toluol, Chloroform; unlöslich in Petroläther, wenig löslich in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +108,17°$ (c = 3,8, $CHCl_3$). Sie reduziert

Lactose-hexabenzoat[4]) $C_{12}H_{16}O_5(C_7H_5O_2)_6$. Bildet sich aus Benzoylchlorid mit Lactose in alkalischer Lösung. Schmelzp. 130—136°.

Lactose-heptabenzoat[5]) $C_{12}H_{15}O_4(C_7H_5O_2)_7$. Darstellung wie beim Hexabenzoat. Stäbchen. Schmelzp. 200°.

Lactose-octobenzoat[5])[6]). Schmelzp. 188°.

Lactose-formaldehyd $C_{12}H_{22}O_{11}$, $H_2O \cdot 5\,CH_2O$. Darstellung s. bei Rohrzucker[7]). Auch die Eigenschaften gleichen denen der Rohrzuckerverbindung.

Lactose-äthylmercaptal. Nicht rein dargestellt[8]). Zerfällt sehr leicht in die Glucose- und Galaktosemercaptale.

Lactose-ammoniak $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NH_3$. Bildet sich aus Lactosehydrat (20 g) in ammoniakgesättigtem Methylalkohol (100 g) nach 3 Wochen[9]). Weiße Nadeln. Hygroskopisch; die wässerige Lösung ist sehr unbeständig. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +39,5°$ (c = 10, H_2O). Säuren bewirken Rückbildung der Komponenten.

Lactose-anilid $C_{18}H_{27}NO_{10}$. Diese Verbindung wird erhalten aus einer Lösung von Anilin in Alkohol und Milchzucker beim Kochen und nachherigem Ausfällen durch Äther. (Umkrystallisieren aus Alkohol)[10]). Weiße Nadeln. Löslich in Alkohol (90 proz.) und H_2O, schwerer löslich in Alkohol von 96%, unlöslich in Äther. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -14,19°$ (p = 5,2286; $d_4^{20} = 1,0173$). Das Anilid reduziert.

Lactose-ureid $C_{13}H_{24}O_{11}N_2 + H_2O$. Die Darstellung s. bei Glucose-ureide[11]). Monokline Platten oder Nadeln. Schmelzp. 240°. Das Krystallwasser wird nur unter Zersetzung abgegeben. Wenig löslich in H_2O, Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +2,1°$.

Lactose-octophenylurethan $C_{12}H_{14}O_{11}(CONH \cdot C_6H_5)_8$. Schmelzp. 275—280°. Reduziert nicht, auch nicht auf Zusatz von H_2SO_4 [12]).

---

1) Ditmar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1953 [1902]; Monatshefte f. Chemie **23**, 863 [1903].

2) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 841 [1902].

3) Skraup u. Kremann, Monatshefte f. Chemie **22**, 384 [1901]. — Bodart, Chem.-Ztg. **25**, 1039 [1901]; Monatshefte f. Chemie **23**, 1 [1902].

4) Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 398 [1889].

5) Panormoff, Chem. Centralbl. **1891**, II, 853; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **1891**, 375.

6) Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 330 [1890].

7) Rosenberg, Therapie der Gegenwart **1905**, Nr. 8; Chem. Centralbl. **1908**, I, 73. — Oppermann u. Göhde, Chem.-Ztg. **22**, 675 [1898].

8) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 678 [1894].

9) Franchimont u. Lobry de Bruyn, Chem. Centralbl. **1894**, 374. — Lobry de Bruyn u. van Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 134 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3082 [1895].

10) Sachse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 384 [1871]. — Sorokin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 304 [1888].

11) Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 31 [1901]. — Lobry de Bruyn u. Schoorl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 398 [1898].

12) Maquenne u. Goodwin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 633 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1068.

Lactose-semicarbazon $C_{13}H_{25}O_{11}N_3 + 2 H_2O$. Voluminöse Krystalle. Schmelzp. 185° (Gasentwicklung), bei 115° Verlust von 1 Mol. H_2O. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +10,6°$ (sofort, 4proz. wässerige Lösung); $[\alpha]_D = +11,25°$ (24 Stunden)[1]).

Lactose-amidoguanidin $C_{12}H_{22}O_{10} \cdot CN_4H_4$. Entsteht beim Verschmelzen von Lactose mit Amidoguanidinnitrat. Krystalle, löslich in H_2O [2]).

Lactose-amidoguanidinnitrat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CN_4H_4 \cdot HNO_3$. Nadeln. Schmelzp. 200°. Drehung schwach rechts. — Lactose-amidoguanidinsulfat $C_{12}H_{22}O_{11}(CH_4N_4)_2 \cdot H_2SO_4 + 7 H_2O$. Drehung schwach rechts.

Lactose-phenylhydrazon $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$. Dieses Hydrazon bildet sich aus Milchzucker 1 T. + Wasser 1 T. + Phenylhydrazin $^1/_2$ T. + 2 Vol. Alkohol schon in der Kälte. Man fällt es mit Äther[3]) aus. Gelblicher Sirup. Löslich in Wasser, Weingeist, abs. Alkohol, unlöslich in Äther. Drehung links. Mit HCl tritt Rückbildung der Komponenten ein.

Lactose-α-amylphenylhydrazon.[4]) Hellbraune Nadeln. Schmelzp. 123°. Wenig löslich in H_2O, Alkohol, leicht löslich in Methylalkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -8,6$ (Methylalkohol).

Lactose-α-allylphenylhydrazon. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 132°[4]). Löslich in Methylalkohol, weniger löslich in Alkohol, noch weniger in Wasser. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -14,6°$ (Methylalkohol).

Lactose-α-benzylphenylhydrazon.[4]) Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 128°. Löslich in Methylalkohol, wenig löslich in Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -25,7°$ (Methylalkohol).

Lactose-β-naphthylhydrazon.[4]) Bräunliche Nadeln. Schmelzp. 203°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol, leichter löslich in Methylalkohol, Eisessig. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +7°$ (Eisessig).

Lactose-phenylosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Bildet sich leicht aus den Komponenten[5]). Mikroskopische Prismen. Schmelzp. 200°, vollständig bei 210—212°[6]). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in H_2O, Alkohol, gar nicht in Äther, Benzol, Chloroform. Die Drehung ist links in Eisessig, sie ist 0° in Pyridin + Alkohol. Beim langen Kochen tritt Zersetzung ein. Mit NaOH beim Erhitzen beobachtet man die Bildung von Glyoxalosazon. Das Osazon reduziert.

Lactose-oson. Entsteht aus dem Osazon durch rauchende Salzsäure[7]) oder Benzaldehyd[8]).

Lactosazon-anhydrid $C_{24}H_{30}N_4O_8$. Das Anhydrid bildet sich, wenn 10 g Osazon + 1000 g H_2O + 1 g H_2SO_4 (20proz.) 1—2 Stunden erwärmt werden[8]). Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 224°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in H_2O, Benzol, Äther. Die Verbindung reduziert.

Lactose-p-nitrophenylosazon $C_{24}H_{30}N_6O_{13}$. Krystalle. Schmelzp. 258°. Mit NaOH erhält man eine blaue Färbung[9]).

Lactose-γ-diamidobenzoesäure. Darstellung s. bei Glucose[10]). Krystalle. Schmelzp. 206°.

Lactose-cyanhydrin, s. bei Lactose-carbonsäure.

[1]) Maquenne u. Goodwin, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 1075 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1493.

[2]) Wolff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 160, 2613 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **45**, 116, 948 [1895].

[3]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566 [1887]. — Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 392 [1902].

[4]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 227 [1896].

[5]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 579 [1884]; **20**, 828 [1887]. — Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566 [1887]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3384 [1899]. — Bau, Chem.-Ztg. **26**, 70 [1902]. — Lintner, Chem.-Ztg. **20**, 79 [1896]. — De Graaff, Pharmac. Weekblad, **42**, 346 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1573.

[6]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 73 [1908].

[7]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2631 [1888]; **22**, 87 [1889]. — Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3141 [1902].

[8]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 821 [1887].

[9]) Hyde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1815 [1899].

[10]) Schilling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 907 [1901].

Lactose-natrium $C_{12}H_{21}NaO_{11}$. Bildet sich aus Milchzucker + Na-Alkoholat[1]). Gelbliche Masse. Bei 100° tritt Verlust von 2 Mol. H_2O ein.

Lactose-kalium $C_{12}H_{21}KO_{11}$ [2]).
Lactose-kalk $C_{12}H_{20}CaO_{11}$ [3]).
Lactose-baryt $C_{12}H_{20}BaO_{11}$ [3]).
} Entstehen beim Ausfällen von Lactoselösungen mit dem entsprechenden Hydrat.

Lactose-blei $C_{12}H_{16}Pb_3O_{11}$. Bildet sich aus Bleioxyd und einer Milchzuckerlösung durch Ausfällen mit Alkohol[4]). Weiße Masse, durch CO_2 zerlegbar. Mit ammoniakalischem Bleiessig entsteht ein tiefroter Niederschlag.

Lactose-kupfer.[5]) Es sind verschiedene Verbindungen bekannt. In Wasser gelöst, kommen auf 1 Mol. Zucker 5 Mol. Cu.

Lactose-eisen. Darstellung s. bei Rohrzucker[6]). Braunes Pulver, am Licht zersetzlich. Enthält bis 15% Eisen.

Isolactose.

Mol.-Gewicht 342.
Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Vorkommen: Ein natürliches Vorkommen der Isolactose ist nicht bekannt.

Darstellung: 50 g Kefirkörner, 300 ccm H_2O und 5 g Toluol werden 48 Stunden sich selbst überlassen; 200 ccm dieses Auszuges werden mit 100 g d-Glucose und 100 g d-Galaktose sowie 10 ccm Toluol 2 Wochen im Brutschrank gehalten. Dann fügt man Wasser hinzu, kocht auf und vergärt die Monosen[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Noch nicht rein dargestellt.

Derivate: Isolactose-phenylosazon $C_{24}H_{32}O_9N_4$ [7]). Gelbe Nadeln. Schmelzp. 190—193°.

Isolactose-oson. Bildet sich aus dem Osazon mit Benzaldehyd[7]).

Melibiose.

Mol.-Gewicht 342.
Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Vorkommen:[8]) Melibiose ist in der Melitriose enthalten, die aus 1 T. Melibiose und 1 T. Fructose besteht. $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = \underset{\text{Fructose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Melibiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$.

Bildung: Aus Glucose und Acetochlor-galaktose entsteht synthetisch Melibiose. (Nachweis durch das Osazon)[9]).

Darstellung: 20 g Raffinose und 250 ccm H_2O (sterilisierte Lösung) und 30 g abgepreßte Hefereinkultur (Frohberg) werden bei 31° (1 Tag) vergoren; dann wird unter Zusatz von noch 10 g Hefe noch einmal vergoren (mehrere Tage), die Lösung wird konzentriert, in Alkohol

---

[1]) Hönig u. Rosenfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 45 [1879].
[2]) Brendeke, Annales de Chim. et de Phys. **79**, 88.
[3]) Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 228 [1856].
[4]) Svoboda, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 107 [1896]. — Rubner, Chem. Centralbl. **1885**, 121. — Schmidt, Zeitschr. f. analyt. Chemie **3**, 338. — Vulpius, Annales de Chim. et de Phys. [3] **24**, 299 [1848].
[5]) Dubrunfaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **42**, 228 [1856]. — Hofmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **189**, 28 [1879]. — Guignet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 528 [1889].
[6]) Dieterich u. Barthel, Chem. Centralbl. **1888**, 294, 1280.
[7]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3144 [1902].
[8]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1678 [1889]; **23**, 1438 [1890]. — Berthelot, La sucre indigène **34**, 450 [1889]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 1078 [1889]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 548 [1889]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **46**, 66 [1856]; [6] **19**, 500 [1890]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **2**, 655 [1890]. — Loiseau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 614 [1889].
[9]) Fischer u. Armstrong, Chem. Centralbl. **1901**, 680; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3144 [1902].

(95 proz., heiß) eingegossen, mit Äther ausgefällt und in Alkohol (70 proz.) aufgenommen. Die Melibiose wird durch $Ba(OH)_2$ gefällt. Auflösen und Umfällen der mit CO_2 zerlegten Ba-Verbindung[1]). — 10—20 proz. Raffinoselösung wird durch Kochen mit Essigsäure (2 proz.) hydrolysiert, darauf in einer Porzellanschale zum Sirup eingeengt und mit Alkohol (95 proz.) übergossen. Alkoholische Lösung mit Äther geschüttelt (Trübung!), der Niederschlag wird entfernt und die so erhaltene Lösung wird krystallisieren gelassen (in verschlossener Glasflasche)[1]).

Nachweis und Bestimmung: a) Qualitativ kann man Melibiose durch das Osazon nachweisen[2]).

b) Quantitativ bestimmt man sie durch Reduktion mittels Fehlingscher Lösung[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[4]) Monokline Krystalle, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2 H_2O$, a : b : c = 1 : 1,92275 : 2,01243. $\sphericalangle \beta = 77° 16'$. Schmelzp. 84—85° (unvollständig); bei 120—125° Dampfentwicklung; bei 175—190° erneute Schmelzung. Die entwässerten Krystalle (über konz. H_2SO_4) schmelzen bei 93—95°. — Melibiose ist löslich in H_2O, CH_3OH, weniger löslich in C_2H_5OH. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +129,38$ bis $+129,641°$ [5]). Wasserfreie Melibiose hat die Drehung $[\alpha]_D^{20} = +142,99$ bis $+143,27°$. Frische kalte Lösungen zeigen Multirotation. Bleiessig vermindert die Drehung. Melibiose reduziert. — Reduktion: Bei der Reduktion mit Na-Amalgam entsteht Melibiotit $C_{12}H_{24}O_{11}$ (s. diesen)[6]). — Säuren: Säuren bewirken Hydrolyse zu d-Glucose und d-Galaktose, wenn auch langsam[6]) [7]).

Gärung:[8]) Unterhefen, die das Enzym Melibio-glucase enthalten, können Melibiose nach vorheriger Aufspaltung in die Komponenten vergären. Lacto-glucase, Invertin usw. zerlegen Melibiose nicht[9]).

Derivate: **Melibiose-octacetat** $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. Bildet sich beim Erwärmen von Melibiose-essigsäureanhydrid und Na-Acetat[10]). Nadeln. Schmelzp. 171°. Geschmack bitter. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, C_6H_6, ziemlich löslich in Äther, wenig löslich in H_2O, CS_2, Ligroin. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +94,2°$, $[\alpha]_D = +98,11°$ (0,47 g in 14,8186 g $CHCl_3$)[11]). Das Octoacetat reduziert.

Melibiose-phenylhydrazon $C_{18}H_{28}O_{10}N$. Scheidet sich aus den alkoholischen Lösungen durch Ätherfällung aus[10]). Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 145°. Löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, $CHCl_3$, C_6H_6. Die Verbindung reduziert.

Melibiose-allylphenylhydrazon. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 197°. Löslich in Methylalkohol, wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Wasser[12]). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +21,2°$ (Methylalkohol).

Melibiose-β-naphthylhydrazon. Bräunliche Nadeln. Schmelzp. 135°. Löslich in abs. Methylalkohol[12]), weniger löslich in Alkohol, schwer löslich in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +15,9°$ (Methylalkohol).

Melibiose-phenylosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$ [2]) [10]). Bildet sich aus den Komponenten durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Gelbe feine Nadeln (aus Wasser oder Toluol). Schmelzp. 178—179°. Wenig löslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin, Essigsäure, wenig löslich in Äther, Essigester, $CHCl_3$, C_6H_6, C_7H_8.

---

[1]) Bau, Chem. Centralbl. **1899**, II, 526; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 850 [1899]; Chem.-Ztg. **26**, 69 [1902]. — Loiseau, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **53**, 1050 [1903].

[2]) Bau, Chem.-Ztg. **26**, 69 [1902].

[3]) Bau, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 850 [1899]; Chem.-Ztg. **21**, 185 [1897].

[4]) Bau, Chem. Centralbl. **1899**, II, 526; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 850 [1899]; Chem.-Ztg. **18**, 1794 [1894]; **21**, 185 [1897]; **26**, 69 [1902].

[5]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 97 [1893]. — Loiseau, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **53**, 1050 [1903]. — Wiske, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **52**, 947 [1902].

[6]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3118 [1889].

[7]) Bau, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **41**, 66 [1898].

[8]) Bau, Chem.-Ztg. **19**, 1874 [1895]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 850 [1899]. — Fischer u. Lindner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3034 [1895].

[9]) Fischer u. Armstrong, Chem. Centralbl. **1901**, 680; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3151 [1902]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 71 [1898].

[10]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1438 [1890].

[11]) Bau, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1904**, 481; Chem. Centralbl. **1904**, 1645.

[12]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 226 [1896].

Melibioson[1]). Entsteht aus dem Osazon durch Benzaldehyd. Drehung schwach rechts.

Melibiose-p-bromphenylosazon $C_{24}H_{30}O_9N_4Br_2$. Bildet sich aus dem Melibioson[2]). Krystalle. Schmelzp. 181—182°.

Melibiose-natrium $C_{12}H_{21}NaO_{11}$. Weiße Masse. Unlöslich in Alkohol, Äther, leicht löslich in Wasser[3]).

Glucosido-galaktose.

Mol.-Gewicht 342.

Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Darstellung: Entsteht aus Galaktose, Natrium und Acetochlor-Glucose[2]), die bei 0° aufeinander einwirken. Die Isolierung erfolgt durch das Osazon.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, durch Unterhefen vergärbar, durch Oberhefen nicht[2]). Mit Emulsin tritt Hydrolyse ein.

Derivate: **Glucosido-galaktose-phenylosazon** $C_{24}H_{32}O_9N_4$ [2]). Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 172—174°. Wenig löslich in H_2O, Benzol, Toluol, sonst wie Melibioseosazon. Mit Benzaldehyd behandelt, erhält man daraus das Oson.

Galaktosido-galaktose.

Mol.-Gewicht 342.

Zusammensetzung: 42,11% C, 6,43% H, 51,46% O.

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Darstellung: Entsteht aus Galaktose, Natrium und Acetochlor-Galaktose[2]) bei einer Temperatur von 0°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Nicht vergärbar durch Ober- und Unterhefe[2]). Mit Emulsin tritt Hydrolyse ein.

Derivate: **Galaktosido-galaktose-phenylosazon** $C_{24}H_{32}O_9N_4$ [2]). Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 173—175° (Toluol). Löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, Pyridin, wenig löslich in Äther, Ligroin, Benzol, Toluol, Chloroform, H_2O.

Biosen unbekannter Konstitution.

Amygdalinbiose. Diese Biose wird durch den Saft der Schnecke Helix pomatia aus dem Amydalin freigemacht. Es ist ein amorphes Pulver, das nicht reduziert. Bei der Hydrolyse entsteht nur Glucose[4]).

C. Trisaccharide.

I. Pentosenderivate.

Rhamninose.

Mol.-Gewicht 472.

Zusammensetzung: 45,76% C, 6,78% H, 47,46% O.

$$C_{18}H_{32}O_{14}.$$

Vorkommen: Rhamninose kommt als Xanthorhamnin in den Früchten von Rhamnus infectoria[5]) vor. Das Glucosid Robinin soll auch Rhamninose enthalten[6]).

---

[1]) Fischer u. Armstrong, Chem. Centralbl. **1901**, 680; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3151 [1902]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 71 [1898]. — Bau, Chem.-Ztg. **26**, 69 [1902].

[2]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3141 [1902].

[3]) Bau, Chem.-Ztg. **21**, 185 [1897].

[4]) Giaju, Acad. des Sciences, 21. März 1910; Chem.-Ztg. **34**, 430 [1910].

[5]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 725 [1899]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 1065, 1073 [1899]. — Schützenberger, Bulletin de la Soc. chim. [2] **10**, 179 [1863].

[6]) Waliaschko, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 421 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1610.

Darstellung: Es bildet sich aus dem Xanthorhamnin mit Hilfe eines Fermentes, der Rhamninase. Hierbei erfolgt Spaltung in Rhamninose und Rhamnetin, durch Ausziehen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Rhamninose[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[2]): Weiße Krystalle. Schmelzp. 135—140°. Geschmack schwach süß. Löslich in H_2O, Alkohol, wenig löslich in Essigsäure, gar nicht in Äther, Essigäther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -41°$. Bei der Reduktion entsteht Rhamninit (siehe diesen) $C_{18}H_{34}O_{14}$, bei der Oxydation (Brom) bildet sich Rhamninotrionsäure (s. diese) $C_{18}H_{32}O_{15}$. Bei der Hydrolyse mit Säuren tritt Spaltung in 1 T. d-Glucose und 2 T. Rhamnose ein,

$$C_{18}H_{32}O_{14} + 2\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2\,C_6H_{10}O_5\,,$$

Rhamninose reduziert.

Gärung: Rhamninose gärt nicht; auch Invertin, Emulsin wirken nicht spaltend ein.

Derivate: Rhamninose-octacetat $C_{34}H_{48}O_{22} = C_{18}H_{24}(C_2H_3O)_8O_{14}$. Weiße Krystalle. Schmelzp. 95°. Drehung $[\alpha]_D = -30,87$ (Alkohol).

Rhamninose-benzoate. Noch nicht rein dargestellt; es existieren mehrere.

II. Hexosenderivate.

Raffinose (Melitriose).

Mol.-Gewicht (wasserfrei) 504.

Zusammensetzung: 42,86% C, 6,35% H, 30,79% O.

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O.$$

Vorkommen: Raffinose kommt vor in der Manna zu 2—3%[3]), in den Baumwollsamenkuchen bis zu 3%[4]), in der Gerste, im Weizen, auch sonst in vielen Pflanzen[5]). In der Zuckerrübe[6]) (0,02% des Rübensaftes) ist auch Raffinose enthalten.

Darstellung: Eucalyptus-Manna wird ausgekocht und mehrmals dann der dabei ausgezogene Zucker aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert[7]). — Methylalkohol löst viel Raffinose, dagegen wenig Saccharose. Darauf gründet sich ein Verfahren zur Gewinnung von Raffinose aus Melassesirupen (100 T. Methylalkohol lösen 9,8 g Raffinose und 0,4 g Rohrzucker)[8]). Melasse wird mit Bleiessig im Überschuß versetzt, das Filtrat mit NH_3 versetzt.

[1]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 725 [1899]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 1065, 1073 [1899]. — Schützenberger, Bulletin de la Soc. chim. [2] **10**, 179 [1863].

[2]) Votoček u. Frič, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **25**, 1 [1901]. — Pousot, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 145 [1900].

[3]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **46**, 66 [1856]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **41**, 392 [1856]. — Rischbieth u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2611 [1885]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **232**, 172 [1885]. — Hooper, Chem.-Ztg. **14**, 343 [1890]. — Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 401 [1891]; Chem. Centralbl. **1891**, 575.

[4]) Böhm, Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 37 [1884]. — Ritthausen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **29**, 351 [1884]. — Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 591 [1885]; **36**, 217 [1886].

[5]) O'Sullivan, Chem. News **52**, 293 [1886]; Journ. Chem. Soc. **49**, 58 [1886]. — Richardson u. Crampton, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1180 [1886]. — Schulze u. Frankfurt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 64 [1894]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **44**, 102 [1894]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 511 [1895]. — Bau, Chem.-Ztg. **18**, 1794 [1894]. — Frankfurt, Landw. Versuchsstationen **47**, 449. — Rongger, Landw. Versuchsstationen **51**, 89. — Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **23**, 237 [1889]. — E. Hérissey u. Lefèvre, Journ. de Pharm. et de Chim. **26**, 56 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1089.

[6]) Boivin u. Loiseau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **60**, 164 [1865]. — Loiseau, Journ. de fabr. de sucre **24**, 52; **26**, 22; La sucrerie indigène **23**, 96; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **82**, 1058 [1876]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 1108 [1885]. — Lippmann, Chem.-Ztg. **8**, 386 [1884]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 257 [1885]; **41**, 519 [1891]. — Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 26 [1885]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 31 [1885]; **36**, 212 [1886]. — Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1779 [1885]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 844 [1885]. — Leplay, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **3**, 166 [1886]. — Pellet u. Biard, La sucrerie indigène **25**, 505. — Bodenbender, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 597 [1888] u. a. m.; s. auch Lippmann, Chemie der Zuckerarten II, S. 1625 usw.

[7]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 533 [1886]; La sucrerie indigène **34**, 631 [1886].

[8]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2868 [1886]. — Burkhard, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **20**, 16 [1888].

Die so gewonnene Bleiverbindung wird mit CO_2 zerlegt, eingedampft, nochmals (nach dem Lösen in Methylalkohol) mit CO_2 zerlegt, aufs neue eingedampft, Alkohol zugesetzt und heiß filtriert (Abgießen vom Sirup); dann bringt man die so erhaltene Masse 8 Tage auf Eis (Impfkrystalle)[1].

Bestimmung der Raffinose. a) Allein, qualitativ: Alle Verfahren sind nicht besonders für Raffinose charakteristisch; spezifische Abscheidungen resp. Färbungen existieren nicht Folgende Verfahren werden als gut angegeben. 1. Man vergärt mit Oberhefe und bestimmt dann die gebildete Melibiose als Osazon, aus dem man auf die vorhanden gewesene Menge Raffinose schließen kann. Dabei gibt 1 g Raffinose = 0,48 g Osazon[2]). 2. Bei der Oxydation der Raffinose mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure[3]). 3. Oft gelingt es, die Raffinose in Substanz abzuscheiden, die dann an ihren charakteristischen Krystallen leicht zu er kennen ist[4]).

b) Allein, quantitativ: Die quantitative Bestimmung kann geschehen 1. durch Polarisation[5]); 2. durch Bestimmung des Brechungsquotienten[6]); 3. durch die Menge der Schleimsäure nach der Oxydation mit HNO_3. Hierbei ist es oft nötig, eine bestimmte Menge Schleimsäure, etwa 0,5 g, zuzusetzen[7]); 4. mit H_2SO_4 (3 proz.), nach 3 Stunden Kochen tritt Bildung von Galaktose ein, die als Methylphenylhydrazon[12]) bestimmt wird. Daraus kann man die Menge Raffinose berechnen[8]).

Raffinose neben anderen Zuckern: Raffinose neben Rohrzucker: Der qualitative Nachweis ist nicht einfach; am besten ist die Oxydation zu Schleimsäure, die Raffinose anzeigt; auch als Ba- oder Sr-Verbindung kann die Raffinose nachgewiesen werden. Die nur für die Technik wichtigen Methoden der quantitativen Trennung s. bei Lippmann[9]). Die Bestimmung kann auch geschehen durch Polariastion des reinen Gemisches und durch nochmalige Polarisation nach der Behandlung mit Citronensäure[10]). Nur Raffinose wird durch Unterhefe vollkommen, durch Oberhefe sehr wenig vergoren. Dieses Verhalten kann zur Erkennung der Raffinose dienen[11]). Raffinose und Rohrzucker selbst reduzieren nicht; tritt nach Behandlung mit Emulsin Reduktion ein (Bildung von d-Galaktose), so ist Raffinose zugegen[12]).

Physiologische Eigenschaften: Bei subcutanen Injektionen wird fast alle oder in manchen Fällen alle Raffinose im Harn unverändert wieder ausgeschieden[13]). Im Dünndarm wird Raffinose nur schwer oder gar nicht angegriffen[14]). Glykogenbildend wirkt Raffinose nicht[15]).

[1]) Koydl, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **20**, 700 [1891]; **21**, 92 [1892]. — Stone u. Baird, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **38**, 193 [1897].

[2]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1678 [1889]. — Bau, Chem.-Ztg. **18**, 1794 [1894]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 799 [1891].

[3]) Creydt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 167 [1887]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **42**, 150 [1892].

[4]) Pellet u. Biard, Journ. de fabr. de sucre **26**, 22 [1885]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 822 [1885]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **40**, 194 [1890]; **42**, 150 [1892]. — Schulze u. Frankfurt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 64 [1894].

[5]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2868 [1886]. — Landolt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 54 [1888]. — Creydt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**. 179 [1887]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 722 [1887]; **40**, 203 [1890]. — Neustadt u. Ehrenfreund, Chem.-Ztg. **33**, 1056 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1597.

[6]) Stolle, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **51**, 484 [1901].

[7]) Creydt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3115 [1886]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 153 [1887].

[8]) Ofner, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **31**, 326 [1907]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 995.

[9]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten II, S. 1653f.

[10]) Pieraerts, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **23**, 1261 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 562.

[11]) Bein, Chem.-Ztg. **18**, 1794 [1894]; **21**, 188 [1897]; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **41**, 68 [1898].

[12]) Neuberg u. Marx, Biochem. Zeitschr. **3**, 535 [1907].

[13]) Voit, Archiv f. klin. Medizin **58**, 558 [1897]. — Magnus-Levy, Oppenheimers Handb. d. Biochemie **4**, 375 [1909].

[14]) Pautz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **32**, 304 [1895]. — Fischer u. Kietel, Berliner Akad. d. Wissensch. **5**, 73 [1896].

[15]) Külz, Festschrift f. Ludwig. Marburg 1890.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine weiße Nadeln oder große monokline Prismen[1]). a : b : c = 1,29 : 1 : 1,06; β = 70°. Schmelzp. 80°. Raffinose beeinträchtigt die normale Krystallform des Rohrzuckers außerordentlich (s. auch bei Rohrzucker)[2]). Raffinose ist leicht in Wasser löslich (leichte Bildung von übersättigten Lösungen), in abs. Alkohol unlöslich; leichter löst Methylalkohol. Auch in Äther ist Raffinose unlöslich[3]). Eine Raffinoselösung löst Alkalien, Erdalkalien usw. leicht auf; auch Rohrzucker wird leicht gelöst. Die Verbrennungswärme[4]) bei konstantem Volum für 1 g = 3400,2 cal., bei konstantem Volum für 1 g-Mol. = 2019,7 Cal., bei konstantem Druck für 1 g-Mol. = 2019,7 Cal. Die Bildungswärme beträgt[4]): 1121,3 Cal. — Drehung: Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +104$ bis $+105,7°$; $[\alpha]_D = +104°$[5]); $[\alpha]_D = +104°$[6]); $[\alpha]_D = +104,1°$[7]); $[\alpha]_D = +104,5°$[8]); $[\alpha]_D = +104,5°$[9]); $[\alpha]_D = +104,95°$[10]); $[\alpha]_D = +105,5°$[11]); $[\alpha]_D = +105,7°$[12]). Konzentration und Temperatur haben keinen großen Einfluß auf die Drehung. Größere Mengen Blei, sowie Na_2CO_3 vermindern die Drehung. Beim Erwärmen (100—105°) tritt Abgabe des Krystallwassers ein; bei 125—130° beobachtet man Gelbfärbung unter teilweiser Zersetzung[12]). Das Anhydrid[13]) $C_{18}H_{32}O_{16}$ ist eine weiße, zerfließliche Masse, die das Krystallwasser wieder aufnimmt, sein Schmelzp. 118—122°. — Bei der trocknen Destillation der Raffinose erhält man dieselben Produkte wie beim Rohrzucker (s. diesen). Anhaltendes Kochen mit Wasser[14]) zersetzt die Raffinose. Die hierbei entstehenden Produkte sind identisch mit denen, die beim Rohrzucker entstehen (s. diesen). — Oxydationsmittel: Auch gegenüber Oxydationsmitteln verhält sich die Raffinose genau wie der Rohrzucker (s. diesen). HNO_3[15]) liefert Oxalsäure, Zuckersäure, Schleimsäure. — Alkalien: Gegen Alkalien[16]) ist Raffinose sehr beständig. Kocht man sehr lange (mehrere Tage) mit Strontiumhydroxyd, so erhält man etwas Milchsäure. Säuren: Mit Säuren[17]) tritt Inversion ein; die Drehung nimmt ab, das Reduktionsvermögen

[1]) Loiseau, La sucrerie indigène **23**, 96. — Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1409 [1885]. — Ritthausen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **29**, 531 [1884]. — O'Sullivan, Chem. News **52**, 293 [1886]. — Lippmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 257 [1885].

[2]) Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 31, 591 [1885]. — Lippmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 257 [1885]. — Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2868 [1886]. — Creydt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 972 [1888]. — Wulff, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 226 [1888].

[3]) Loiseau, Journ. de fabr. de sucre **26**, 22; La sucrerie indigène **23**, 96. — Lippmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 257 [1885]. — Zamaroin, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **13**, 582 [1896]. — Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 795 [1890]. — Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2868 [1886].

[4]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

[5]) Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 591 [1885].

[6]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1779 [1885].

[7]) Loiseau, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **25**, 1125 [1896].

[8]) Landolt, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 49 [1888].

[9]) Van Ekenstein, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **21**, 336 [1888].

[10]) Lippmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1232 [1888].

[11]) Schulze u. Frankfurt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 64 [1894].

[12]) Loiseau, La sucrerie indigène **23**, 96. — Ritthausen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **29**, 351 [1884]. — Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2868 [1886]. — Schulze, Chem.-Ztg. **26**, 7 [1902].

[13]) Tollens u. Rischbieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2611 [1885]. — O'Sullivan, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 15 [1887]. — Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 31 [1885].

[14]) Weißberg, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **9**, 862 [1892]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **42**, 212 [1892]. — Donath, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 556 [1894]. — Degener, Deutsche Zuckerind. **19**, 1210.

[15]) Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 31 [1885]. — Rischbieth u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2611 [1885]. — Tollens u. Gans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2150 [1888]. — O'Sullivan, Chem. News **52**, 293 [1886].

[16]) Lippmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 257 [1885]. — Weißberg, Bulletin de l'Assoc. des chimisfes **9**, 862 [1892]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 697 [1885]; **42**, 212 [1892]. — Beythien, Parkus u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **255**, 222 [1889]. — Beythien u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1047 [1889].

[17]) Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 31, 591 [1885]; **36**, 217 [1886]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **232**, 169 [1885]. — Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 7779 [1885]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 844 [1885]. — O'Sullivan, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 15 [1887]. — Lippmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 257 [1885].

zu. Bei der Inversion[1]) entstehen zuerst d-Fructose, dann d-Galaktose und d-Glucose. Der Vorgang der Inversion zerfällt dabei in 2 Abschnitte. Bei geringer Erwärmung tritt erst Zerfall in d-Fructose und in Melibiose ein, bei weiterer Erwärmung zerfällt dann die Melibiose ihrerseits in d-Galaktose und in Glucose. — Raffinose reduziert nicht Fehlingsche Lösung.

Gärung und Enzyme: Unterhefen[2]) vergären Raffinose schnell und vollkommen zu Alkohol und Kohlensäure. Oberhefen[3]) vergären nur die leicht abspaltbare Fructose, die zurückbleibende Melibiose wird nicht vergoren. Das Invertin vollführt die erstere Spaltung, die Melibio-Glucase vermag dann auch die Melibiose in Galaktose und Glucose zu zerlegen. Emulsin spaltet Raffinose in d-Galaktose und in Rohrzucker[4]). Zymase, Diastase, tierische Enzyme vergären nicht[5]). Invertase hydrolysiert Raffinose zu Glucose und Lävulose[6]). Einzelne Schimmelpilze invertieren die Raffinose, andere hydrolysieren sie, noch andere greifen gar nicht an[7]). Auch der Milchsäure-, Buttersäure- und Oxydationsgärung kann die Raffinose unterliegen[8]). Der Darmsaft von Helix pomatia enthält ein Invertin, welches Raffinose unter d-Fructose-Abspaltung zerlegt[9]).

Derivate: Raffinose-hendekanitrat $C_{18}H_{21}O_{38}N_{11} = C_{18}H_{21}(NO_2)_{11}O_{16}$. Fällt beim Zufügen von H_2SO_4 zu einer salpetersäurehaltigen Lösung der Raffinose aus. Amorphe Masse. Schmelzp. 55—65°. Zersetzungsp. 136°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +94,9°$ (c = 2, Alkohol). Reduziert[10]).

Raffinose-hendekacetat $C_{40}H_{45}O_{27} = C_{18}H_{21}(C_2H_3O)_{11}O_{16}$. Entsteht durch Acetylierung der Raffinose[11]). Weiße Blättchen. Schmelzp. 99—101°. Geschmack bitter. Sehr leicht löslich in abs. Alkohol, Äther, leicht löslich in Anilin, Chloroform, Benzol, Eisessig, wenig löslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +92,2°$.

Raffinose-dodekacetat $C_{42}H_{56}O_{28} = C_{18}H_{20}(C_2H_3O)_{12}O_{16}$[12]). Bildet sich beim Kochen von Raffinose, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Weiche, weiße Masse. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +100,3°$.

Raffinose-octobenzoat $C_{74}H_{64}O_{24} = C_{18}H_{24}(C_7H_5O)_8O_{16}$. Entsteht beim Benzoylieren der Raffinose aus Essigsäure, Krystalle[13]). Weißes Pulver. Schmelzp. 98°. Drehung schwach rechts.

---

[1]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1799 [1885]. — Tollens u. Gans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2150 [1888]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **38**, 1134 [1888]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 215 [1888]. — Paßmore, Chem. Centralbl. **1891**, 575. — Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1678 [1889]; **26**, 2930 [1893].

[2]) Loiseau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 614 [1889]. — Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 591 [1885]; **36**, 217 [1886]. — Pellet u. Biard, La sucrerie indigène **25**, 505. — Rischbieth u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2611 [1885]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **232**, 169 [1885]. — Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3118 [1889]. — Bau, Chem.-Ztg. **18**, 1794 [1894].

[3]) Loiseau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 614 [1889]. — Berthelot, La sucrerie indigène **34**, 450; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 1078 [1889]. — Bau, Chem.-Ztg. **18**, 15, 1794 [1894]; **19**, 1874 [1895]. — Andrlik, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 1 [1898]. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 690 [1901]. — Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 399 [1902]; **136**, 762 [1903].

[4]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **3**, 519 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1321. — Pieraerts, Bulletin de l'Assoc. des chimistes **23**, 1143 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 25.

[5]) Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1090 [1898]. — Bau, Chem.-Ztg. **18**, 15, 1794 [1894]; **19**, 1874 [1895]. — Fischer u. Niebel, Chem. Centralbl. **1895**, 499. — Pautz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. **32**, 304 [1895].

[6]) Armstrong, Proc. Chem. Soc. **19**, 209 [1903]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 87. — Armstrong u. Glover, Proc. Roy. Soc. **80**, 312 [1908].

[7]) Went, Chem.-Ztg. **26**, 53 [1902]. — Keuper, Chem. Centralbl. **1892**, 483. — Went u. Prinsen-Geerlings, Deutsche Zuckerind. **19**, 1043.

[8]) Henneberg, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **30**, 1065 [1901]. — Schattenfroh u. Graßberger, Chem. Centralbl. **1899**, II, 1060. — Banning u. Zopf, Chem.-Ztg. **26**, 142 [1902].

[9]) Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 249 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 2001.

[10]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

[11]) Scheibler u. Mittelmeier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1438 [1890].

[12]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 261 [1895].

[13]) Stolle, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **51**, 33 [1901].

Raffinose-natrium $C_{18}H_{31}NaO_{16}$ und $C_{18}H_{31}NaO_{16} + NaOH$. Entstehen aus alkoholischer Raffinoselösung mit Na-Alkoholat[1]). Amorphe, weiße Pulver, löslich in Alkohol, Äther.

Raffinose-kalium. Die Darstellung gleicht der von Rohrzuckerkalium (s. dieses). Bildet Doppelverbindungen mit organischen Na-Salzen[2]).

Raffinose - barium. Wahrscheinlich $C_{18}H_{32}O_{16}$, BaO resp. $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2\,BaO$ [3]). Bildet sich aus alkoholischer Barytlösung (aus 13 g Baryt) und 1,5 g Raffinose in 5 g H_2O. Weiße, amorphe, mitunter auch krystallinische Niederschläge.

Raffinose-strontium $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2\,SrO + H_2O$. Klebrige, allmählich hornig werdende Masse. Bei 80° Verlust des Wassers. Unlöslich in Alkohol, Äther[3])[4]).

Raffinose-calcium $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2\,CaO + 5\,H_2O$ resp. $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3\,CaO + 3\,H_2O$. Entsteht durch Lösen von $Ca(OH)_2$ in einer Raffinoselösung[5]). Weißes Pulver.

Raffinose-blei. In wässeriger Lösung wird Raffinose durch Bleiverbindungen nicht gefällt. In alkoholischen Lösungen tritt Fällung ein; ist viel Rohrzucker zugegen, so tritt keine Fällung ein. Ammoniakalischer Bleiessig fällt auch aus wässeriger Lösung die Verbindung $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3\,PbO$ [6]).

Melecitose (Melecitriose).

Mol.-Gewicht (wasserfrei) 504.

Zusammensetzung: 42,86% C, 6,35% H, 50,79% O.

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2\,H_2O.$$

Vorkommen: Melecitose kommt vor in der Manna von Pinus larix, im Honigtau der Linde[7]).

Darstellung: Man stellt sie dar aus der Manna durch Ausziehen mit lauwarmem H_2O; das Filtrat wird eingedickt und durch Ausfällen mit Alkohol aus der wässerigen Lösung[8]) gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine rhombische Nadeln. Zersetzungsp. 200°. Verlust des Krystallwassers tritt bei 130° ein (beginnende Zersetzung)[9]). Das Anhydrid wird durch vorsichtiges Erhitzen resp. durch Krystallisieren aus starkem Alkohol direkt erhalten. Weiße Blättchen. Schmelzp. 148—150°. Geschmack schwach süß. Löslich in H_2O; in Alkohol wenig löslich, gar nicht in Äther. Die Drehung (Anhydrid) beträgt: $[\alpha]_D = +88° 51'$ [10]), $[\alpha]_D = +88° 65'$ [11]) (c = 10). Die Verbrennungswärme[12]) ist bei konstantem Volum für 1 g = 393,7 cal., bei konstantem Volum für 1 g-Mol. = 2043 Cal. Die Bildungswärme[12])

[1]) Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 591 [1885]; **36**, 204 [1886]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **232**, 169 [1885]. — Beythien u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 894 [1889].

[2]) Gunning, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. **4**, 318.

[3]) Beythien u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 894 [1889].

[4]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1409 [1885].

[5]) Lindet, Journ. de fabr. de sucre **31**, 19. — Beythien u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 894 [1889]. — Harperath, Chem.-Ztg. **10**, 271 [1886].

[6]) Lippmann, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 257 [1885]. — Gunning, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. **4**, 318. — Pellet u. Biard, Journ. de fabr. de sucre **26**, 22. — Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **39**, 748 [1889]. — Svoboda, Zeitschr. d. Vereinsd. d. Zuckerind. **46**, 111, 107 [1896]. — Pfeiffer u. Langen, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **19**, 132 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 158 [1888].

[7]) Bonastre, Journ. de Pharm. et de Chim. [2] **19**, 443, 626 [1833]. — Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **46**, 87 [1856]; **55**, 282 [1857]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **47**, 224 [1856]. — Villiers, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **84**, 35 [1877]. — Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft [2] **16**, 300 [1884]. — Raby, Diss. 1889. — Orlow, Chem.-Ztg. **21**, 953 [1897]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 127 [1893]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 723 [1893]. — Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1424 [1906].

[8]) Alekhine, Annales de Chim. et de Phys. [6] **18**, 532 [1889]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **46**, 824 [1886]. — Maquenne, Les sucres **1900**, 1701.

[9]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. **35**, 816 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1723.

[10]) Villiers, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **84**, 35 [1877]; Annales de Chim. et de Phys. [5] **12**, 433 [1877].

[11]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 127 [1893]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 723 [1893].

[12]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

beträgt 822 Cal. Alkalien und Fehlingsche Lösung wirken nicht ein, H_2SO_4 verkohlt, HNO_3 liefert nur Oxalsäure. Bei der Hydrolyse mit Säuren entsteht nur d-Glucose. Der Zerfall aber erfolgt in 2 Phasen. Bei geringer Wärme erfolgt anfangs Zerfall in 1 T. d-Glucose und 1 T. Turanose, erst weiteres Erhitzen zerlegt letztere in 2 T. d-Glucose.

Gärung: Melecitose gärt nicht. Diastase wirkt nicht ein.

Derivate: **Melecitose-hendekacetat** $C_{40}H_{54}O_{27} = C_{18}H_{21}(C_2H_3O)_{11}O_{16}$. Bildet sich aus Melecitose, Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Na-Acetat. Monokline Prismen (Alkohol + Essigester). Schmelzp. 170°. Geschmack bitter, reduziert nicht. Löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, unlöslich in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +110° 44'$ (c = 0,6243, Benzol)[1]).

Melecitose-enneophenylurethan $C_{95}H_{87}O_{27}N_{11} = C_{18}H_{21}O_{16}(CONH \cdot C_6H_5)_{11}$. Amorph. Schmelzp. gegen 180° (Zersetzung). Wenig löslich in heißem Alkohol[2]).

Gentianose.

Mol.-Gewicht 504.

Zusammensetzung: 42,86% C, 6,35% H, 50,79% O.

$$C_{18}H_{32}O_{16}.$$

Vorkommen: Gentianose kommt in den Wurzeln der Gentianaarten vor[3]).

Darstellung: Frische, zerkleinerte Wurzeln der Gentianaarten werden mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol wird abdestilliert, sodann wird mit Na_2CO_3 neutralisiert und eingeengt, der Sirup wird mit 4,5 T. Alkohol (95proz.), versetzt. Zuletzt wird aus Alkohol (95proz.) umkrystallisiert[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[4]) Weiße Platten oder Tafeln. Schmelzp. 209—211°. Geschmack schwach süß. Löslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist. Die Anfangsdrehung beträgt $[\alpha]_D = +31,25°$ bis $+33,4°$; nach dem Kochen beobachtet man die Drehung $[\alpha]_D = +65,7°$. Mit Säuren tritt Hydrolyse in 2 T. Glucose und 1 T. d-Fructose ein. Sehr dünne Säuren liefern als Zwischenprodukt d-Fructose und Gentiobiose (s. diese). Sie reduziert nicht Fehlingsche Lösung.

Gärung: Hefe vergärt nur die d-Fructose, nicht die Gentiobiose; im Aspergillus niger ist ein Enzym, das auch die Gentiobiose zerlegt. Diastase und Emulsin verändern Gentiobiose nicht[5]).

Lactosinose (Lactosin).

Mol.-Gewicht 504.

Zusammensetzung: 42,86% C, 6,35% H, 50,79% O.

$$C_{18}H_{32}O_{16} \text{ oder } C_{36}H_{64}O_{32}.$$

Vorkommen: Lactosinose kommt in den Wurzeln von Cariophyllaceen[6]), in der Quillajarinde[7]), in Saponaria rubra[8]) vor.

Darstellung: Der Saft aus den Wurzeln wird mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in H_2O gelöst, mit ammoniakalischem Bleizucker versetzt und mit H_2S die Bleiverbindung zerlegt, das Filtrat mit Alkohol gefällt; die ausfallende Masse wird getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert (Rückflußkühlung).

---

1) Alekhine, Annales de Chim. et de Phys. [6] **18**, 532 [1889]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **46**, 824 [1886].

2) Maquenne u. Goodwin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 633 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1068.

3) Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 135 [1882]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 530 [1882]. — Bourquelot u. Nardin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 280 [1898].

4) Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 135 [1882]. — Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 571 [1901].

5) Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1045 [1898]; **133**, 690 [1902]. — Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 399 [1903].

6) Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 685 [1884].

7) Kobert u. Pachorukoff, Chem. Centralbl. **1890**, II, 515.

8) Schulz, Chem. Centralbl. **1893**, 302.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Krystalle, löslich in Wasser, ziemlich löslich in 50 proz. Alkohol, wenig löslich in 80 proz. Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{16} = +211,7°$ (konz. wässerige Lösung). Bei 110° erhält man eine amorphe Lactosinose mit geringerer Drehung $[\alpha]_D = +190$ bis $+168°$. Alkalien greifen nicht an; Fehlingsche Lösung reduziert nur sehr schwach (langes Kochen!). Mit HNO_3 wird viel Schleimsäure gebildet, mit verdünnter H_2SO_4 tritt Inversion ein, dabei werden gebildet: d-Galaktose, ein noch unbekannter rechtsdrehender und ein ebenfalls unbekannter Linkszucker.

Derivate: Es sind Verbindungen mit Alkalien, Erdalkalien, Blei bekannt, doch nicht näher untersucht.

Sekalose (β-Lävulin).

Mol.-Gewicht 504.

Zusammensetzung: 42,86% C, 6,35% H, 50,79% O.

$$C_{18}H_{32}O_{16}.$$

Vorkommen: Sekalose kommt vor im unreifen Roggen (2—3%), im grünen Hafer und in Raygraspflanzen[1]).

Darstellung: Sekalose wird aus den alkoholischen Extrakten der betreffenden Pflanzen durch Fällung mit $Sr(OH)_2$ dargestellt. Die weitere Reinigung s. bei Stachyose[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver, hygroskopisch, löslich in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -28,6$ bis $-31,7°$ ($c = 10$). Bei der Hydrolyse entsteht nur d-Fructose. Reduziert nicht. Mit Resorcin und HCl erhält man die Fructosereaktion[2]). Invertin bewirkt Spaltung in Fructose.

Manna-trisaccharid (Mannio-trisaccharid).

Mol.-Gewicht 504.

Zusammensetzung: 42,86% C, 6,35% H, 50,79% O.

$$C_{18}H_{32}O_{16}.$$

Vorkommen: Manna-Trisaccharid kommt in der Eschenmanna[3]) vor. (In den Körnern 6%, in den Thränen 16%.)

Darstellung: Aus Eschenmanna wird durch Behandlung mit Alkohol (70 proz.) der Mannit entfernt, dann wird eingedampft, der Rückstand mit heißem Alkohol aufgenommen, der Rückstand davon wird umkrystallisiert und mit $Ba(OH)_2$ und Alkohol gefällt. Jetzt wird mit CO_2 zerlegt und dann noch mehrmals umkrystallisiert. Hierbei entsteht sowohl Stachyose wie Manna-Trisaccharid[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle (aus abs. Alkohol). Schmelzp. 150°. Geschmack schwach süß. Löslich in H_2O, Methylalkohol, schwerer löslich in Äthylalkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -167°$. Mit Br behandelt entsteht Mannatrionsäure $C_{18}H_{32}O_{17}$ (s. diese). Bei der Hydrolyse liefert Manna-Trisaccharid 1 Mol. d-Glucose und 2 Mol. d-Galaktose.

Gärung: Nur langsam und unvollständig. Der Zucker reduziert[3]).

Derivate: [3]) **Mannatrisaccharid-dodekaacetat** $C_{42}H_{56}O_{28} = C_{18}H_{20}(C_2H_3O)_{12}O_{16}$. Amorph. Erweicht bei 105°, nicht löslich in H_2O. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -135°$ (95 proz. Alkohol).

Mannatrisaccharid-phenylhydrazon. Gelblich, amorph. Löslich in H_2O, Alkohol, wenig löslich in Essigester. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +21°$.

Mannatrisaccharid-phenylosazon. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp. 122°. Ziemlich löslich in H_2O.

Mannatrisaccharid-barium $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot BaO$. Weiß, unlöslich.

Mannatrisaccharid-blei $C_{18}H_{24}Pb_4O_{16}$. Entsteht beim Zusammengießen der Lösungen.

---

1) Schulze u. Frankfurt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 65, 3525 [1894]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 511 [1897]. — Jessen-Hansen, Chem.-Ztg. **21**, 78 [1897]. — Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 248, 287 [1899].

2) Schulze, Chem.-Ztg. **26**, 7 [1902]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 511 [1895].

3) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1586 [1902]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 947 [1902].

D. Tetrasaccharide.

Stachyose (Manna-tetrasaccharid).

Mol.-Gewicht (wasserfrei) 666.

Zusammensetzung: 43,25% C, 6,31% H, 51,44% O.

$$C_{24}H_{42}O_{21} + 4\,H_2O.$$

Vorkommen: Stachyose kommt vor in der Eschenmanna und in den Wurzeln von Stachys tuberifera[1]). Ferner kommt sie in den unterirdischen Teilen von Lansium altuus L.[2]) vor, sowie im weißen Jasmin[3]) und in den unterirdischen Teilen der Labiaten[4]).

Darstellung: Der Wurzelsaft von Stachys tuberifera wird mit Bleiessig + Quecksilbernitrat, das Filtrat mit H_2S behandelt, dann wird mit NH_3 neutralisiert, eingeengt (Sirup) und in Weingeist gegossen, jetzt wird aufs neue abfiltriert, die Fällung in H_2O gelöst und mit Phosphorwolframsäure behandelt. Das Filtrat wird konzentriert und in abs. Alkohol gegossen; abfiltriert und der Rückstand in H_2O gelöst, mit Alkohol gefällt usw. Nach langer Zeit erhält man Krystalle. Besser wird das Quecksilbernitrat durch das Mercuriacetat ersetzt. Empfehlenswert ist es, nach der Phosphorwolframsäurebehandlung zur weiteren Reinigung eine Barytfällung einzuschalten. Die Ba-Verbindung der Stachyose wird mit CO_2 zerlegt. Die weitere Reinigung geschieht dann durch Umfällen mit Alkohol[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Doppeltbrechende, harte, rhombische Tafeln, $a : b : c = 1{,}0512 : 1 : 0{,}4213$, $\gamma = 90° 46'$. Krystallwasserverlust bei 115—120° (Zersetzung teilweise), im Wasserstoffstrom bei 103°. Schmelzp. des Anhydrids 167—170° (Tanret). Geschmack sehr süß. Stachyose-Anhydrid hat die Drehung $[\alpha]_D = +147{,}9$ bis $+148{,}9°$; Stachyose-Hydrat hat die Drehung $[\alpha]_D = +132{,}75$ bis $+133{,}85°$. Alkalien wirken nicht ein, NHO_3 gibt Schleimsäure. Mit Essigsäure beobachtet man Hydrolyse in 1 Mol. Fructose und 1 Mol. Manna-trisaccharid; verdünnte Minneralsäuren hydrolysieren zu 1 Mol. d-Fructose, 2 Mol. d-Galaktose[6]), 1 Mol. d-Glucose. Stachyose reduziert nicht[7]).

Gärung: Hefegärung ist kaum vorhanden, es findet nur Spaltung in d-Fructose und Mannatriose statt; Emulsin spaltet; Kefirlactase spaltet wie Hefe[5]). Invertin hydrolysiert Stachyoselösungen[5]). Der Darmsaft von Helix pomatia enthält ein Invertin, welches Stachyose unter Abspaltung von d-Fructose zerlegt[8]).

Derivate: **Stachyose-acetat** $C_{56}H_{84}O_{37} = C_{24}H_{36}(C_2H_3O)_{16}O_{21}$. Weiß, amorph, erweicht über 100°; wenig löslich in H_2O. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +127°$ (Essigsäure)[1]).

Stachyose-natrium $C_{24}H_{41}NaO_{21}$.

Stachyose-barium $C_{24}H_{42}O_{21} \cdot 2\,BaO$. Weiß, unlöslich.

Stachyose-blei $C_{24}H_{34}Pb_4O_{21}$. Entsteht aus Stachyoselösungen durch ammoniakalischen Bleiessig.

Lupeose.

Die Lupeose ist nach den neuesten Untersuchungen von Schulze[6]) wahrscheinlich auch ein Tetrasaccharid; ganz genau ist jedoch ihre Formel noch nicht festgestellt[6]). Sie wird aus diesem Grunde hier unter die Tetrasaccharide eingereiht. Bestimmt verschieden von Stachyose[9]).

---

[1]) Planta, Landw. Versuchsstationen **25**, 473 [1877]. — Schulze u. Planta, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1692 [1890]; **24**, 2705 [1891]; Landw. Versuchsstationen **40**, 277 [1892]; **41**, 123 [1893]. — Strohmer u. Stift, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **20**, 895 [1891]. — Hanauser, Chem. Centralbl. **1894**, 518. — Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1586 [1902]; **136**, 1569 [1903]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 947 [1902]; **29**, 888 [1903].

[2]) Piault, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **29**, 236 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1168.

[3]) Vintilesco, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **29**, 336 [1909]; [6] **30**, 164 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1585; **1909**, II, 1549.

[4]) Piault, Journ. de Pharm. et de Chim [7] **1**, 248 [1910]; Chem.-Ztg. **34**, 186 [1910].

[5]) Neuberg u. Lachmann, Biochem. Zeitschr. **24**, 174 [1910].

[6]) Vgl. hierzu auch E. Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2230 [1910].

[7]) Schulze, Landw. Versuchsstationen **45**, 419 [1896]. — Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1696 [1890]. Winterstein, Landw. Versuchsstationen **41**, 375 [1892].

[8]) Bierry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 249 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 2001.

[9]) Schulze u. Pfenniger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 382 [1910].

Vorkommen: Die Lupeose kommt in den Lupinensamen vor[1]), und zwar besonders in den Arten Lupinus luteus und Lupinus angustifolius. Auch die Samen von Phaseolus vulgaris scheinen Lupeose zu enthalten.

Darstellung: Die zerkleinerten Lupinensamen werden mit 80proz. Alkohol ausgezogen. Die Beimischungen werden durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Gerbsäure, Bleizucker und Phosphorwolframsäure beseitigt; schließlich wird mit Alkohol gefällt. Neuerdings geschieht die Reindarstellung der Lupeose durch Eingießen der wässerigen Lösung in Methylalkohol, wobei eine Substanz ausfällt, die durch Filtration entfernt wird. Das klare Filtrat wird sodann mit Alkohol versetzt, wobei eine reine Lupeose ausfällt, die über H_2SO_4 getrocknet wird[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lupeose ist ein weißes, hygroskopisches Pulver, das noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Sie ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, unlöslich in Äther und abs. Alkohol. Die spezifische Drehung ist $[\alpha]_D^{17} = +148,0°$ [2]) (5proz. Lösung, Wasser). Alkalien und Fehlingsche Lösung verändern sie nicht; nur Strontiumlösung scheidet sie als Strontianverbindung ab. Bei der Hydrolyse entstehen Galaktose, Fructose und Glucose (letztere wurde durch die Zuckersäurereaktion nachgewiesen)[2]).

Fermente: Diastase wirkt auf Lupeose nicht ein.

Derivate: Lupeoseacetat. Weiße, amorphe Masse. Schmelzp. 101°. Löslich in alkoholischer Essigsäure, Äther und Chloroform.

Lupeose-strontium. Strontiumhydroxyd fällt die Lupeose aus ihren Lösungen als Strontianverbindung aus.

Mannose-tetrasaccharid.

Nur als **Acetat** $C_{24}H_{28}(C_2H_3O)_{14}O_{21}$ bekannt[3]).

Anhang.

1. Alkohole der Zuckerreihe.

Tetrite, Erythrite.

d-Erythrit (d-Threit).

Mol.-Gewicht 122.

Zusammensetzung: 39,35% C, 8,20% H, 52,45% O.

$$C_4H_{10}O_4.$$

```
      CH2OH
        |
  H — C — OH
        |
 OH — C — H
        |
      CH2OH
```

Darstellung:[4]) d-Erythrit entsteht bei der Reduktion von d-Erythrulose.

Physikalische und chemische Eigenschaften:[4]) Rhomboedrische Nadeln. Schmelzp. 88 bis 89°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -4,40°$ (p = 5, Wasser) und $[\alpha]_D = +10,10°$ (p = 5; 90proz. Alkohol). Bei der Oxydation entsteht d-Weinsäure.

Verbindungen: Die Verbindungen gleichen genau denen der l-Verbindung (s. diese).

[1]) Beyer, Landw. Versuchsstationen **9**, 177; **14**, 164. — Eichhorn, Landw. Versuchsstationen **9**, 275. — Schulze u. Steiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 827 [1886]; **20**, 290 [1887]. — Schulze u. Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2213 [1892]. — Campani u. Grimaldi, Chem. Centralbl. **1888**, 1550.

[2]) Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2233 [1910].

[3]) Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3197 [1903].

[4]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1472 [1900]. — Bertrand u. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1419 [1902]. — Bertrand, Annales de Chim. et de Phys. [8] **3**, 181 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, **II**, 1291.

l-Erythrit (l-Threit).

Mol.-Gewicht 122.

Zusammensetzung: 39,35% C, 8,20% H, 52,45% O.

$$C_4H_{10}O_4.$$

```
        CH2OH
          |
   OH — C — H
          |
    H — C — OH
          |
        CH2OH
```

Darstellung: l-Erythrit bildet sich bei der Reduktion von l-Erythrose[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[1]) Rhomboedrische Prismen (aus Wasser) oder feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp. 88°. Löslich in kaltem Wasser und warmem Alkohol. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +4,25$ (p = 5, Wasser) und $[\alpha]_D = -10,50°$ (p = 5, Alkohol von 90%). Bei der Oxydation bildet sich l-Weinsäure.

Verbindungen:[1]) **l-Erythrit-tetraacetat** $C_{12}H_{18}O_8 = C_4H_6(C_2H_3O)_4O_4$. Entsteht beim Behandeln von l-Erythrit mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$. Sirup. Geschmack bitter. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +21,6°$ (p = 29, Chloroform).

l-Erythrit-dibenzal $C_{18}H_{18}O_4 = C_4H_6(C_7H_6)_2O_4$. Schmelzp. 231°[1]) oder 205°[2]). Schwer löslich in Wasser und in heißem Alkohol.

l-Erythrit-divaleracetat $C_{14}H_{26}O_4 = C_4H_6(C_5H_{10})_2O_4$. Bildet sich aus den Komponenten. Blätter (aus Alkohol). Schmelzp. 106°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Anti- oder Meso-erythrit.

Mol.-Gewicht 122.

Zusammensetzung: 39,35% C, 8,20% H, 52,45% O.

$$C_4H_{10}O_4.$$

```
       CH2OH
         |
   H — C — OH
         |
   H — C — OH
         |
       CH2OH
```

Vorkommen: Der Erythrit kommt in Flechten in esterartiger Bindung vor[3]). Im freien Zustande ist er von Lamy[4]) in einer Alge, Protococcus vulgaris, aufgefunden worden. Ferner wurde er in Roccella Montagnii frei gefunden[5]).

Darstellung: Man stellt ihn aus den Flechten dar, die erst in der Kälte mit verdünnter Kalkmilch erschöpft werden, dann wird das Filtrat mit Salzsäure behandelt, dabei tritt die Spaltung des Erythrins, der Muttersubstanz des Erythrits, in Erythrit und Orsellinsäure ein.

$$\underset{\text{Erythrin}}{C_{20}H_{22}O_{10}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Erythrit}}{C_4H_{10}O_4} + \underset{\text{Orcin}}{2\,C_8H_8O_4}.$$

Man filtriert von den zuerst sich abscheidenden Krystallen und reinigt den aus den Mutterlaugen gewonnenen Erythrit durch Umkrystallisieren aus Alkohol[6]). — Die Reduktion des inaktiven Erythronsäurelactons mit der 50fachen Menge Na-Amalgam (2,6proz.) liefert bei

---

1) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1492 [1900]. — Maquenne u. Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1419 [1901].

2) Ruff u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1370 [1903].

3) De Luynes, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **59**, 81 [1864].

4) Lamy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **36**, 655 [1853]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **35**, 129 [1853]; [3] **51**, 232 [1857].

5) Goris u. Roncenay, Bulletin des Sc. Pharm. **13**, 463 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 111.

6) De Luynes, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **56**, 803 [1863]. — Reymann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1287 [1874]. — Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 508 [1874].

schwach saurer Lösung natürlichen inaktiven Erythrit[1]). — Die Synthese des inaktiven Erythrits kann auch durch Behandlung von Erythrol mit Bariumpermanganat geschehen[2]).

Nachweis: Bei der Einwirkung von Bromwasser auf Erythrit entsteht eine Lösung von Erythrulose $CH_2OH—CHOH—CO—CH_2OH$. Diese, auch durch $KMnO_4$ auf Erythrit darzustellende Lösung, gibt mit Kodein in der Kälte eine rosarote, langsam in Violett übergehende Färbung, mit Thymol eine rotgelbe, rasch braun werdende Farbe, mit Resorcin eine kirschrote Färbung, die ein Absorptionsband im Gelb hat, mit β-Naphthol eine rotgelbe Färbung mit grüngelber Fluorescenz. Mit Hilfe von Thymol und Kodein läßt sich Erythrit noch in Lösungen von 1 : 10 000 mit Sicherheit nachweisen[3]).

Physiologische Eigenschaften: Subcutan injiziert, führen 5 g Erythrit auf 1 kg Kaninchen zum Tode[4]). Erythrit ist nach der Angabe von Külz imstande, etwas Glykogen zu bilden[5]). Dagegen führten 15 g bei Kaninchen nicht zu einer Glykogenbildung, vielmehr trat viel Erythrit im Harn auf.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Quadratische Prismen. Schmelzp. 126°[6]), 120°[7]). Siedep. 296° (200 mm Druck). Sehr leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Drehung ist nicht vorhanden. Die molekulare Verbrennungswärme ist 501,7 Cal., seine Bildungswärme 219,6 Cal., seine Lösungswärme — 5,54 Cal., seine spez. Wärme 0,352[8]). — Oxydation: Mit Platinschwarz bildet sich Trioxybuttersäure und Oxalsäure; auch HNO_3 liefert dieselben Produkte; daneben Ketoerythronsäure[9]). Bei vorsichtiger Oxydation, z. B. mit H_2O_2 und Eisensalzen, entsteht Erythrose (s. diese)[10]). $KMnO_4$ und Chromsäure liefern Oxalsäure, Ameisensäure und CO_2. — Reduktion: Konz. HJ[11]) gibt ein wenig Butyljodid. — Säuren: Konz. H_2SO_4 soll ein Produkt $C_8H_{11}O_2(SO_4H)_3$ geben. Schwefelsäure[12]) (1 : 1) gibt Oxy-2, 3-Butanediol $C_4H_8O_3$. Salzsäure resp. HBr liefern die Ester (s. diese). Chlorsulfonsäure, SO_3HCl, gibt bei 0° Tetrasulfoerythrit $C_4H_6(SO_4H)_4$[12]). Oxalsäure liefert ein Gemisch von Mono- und Diformiat, ev. auch Tri- und Tetraformiat[13])[14]). Ameisensäure (konz.) liefert ein Gemisch verschiedener, krystallisierter Verbindungen $C_4H_7O_2$, C_4H_6O, $C_4H_8O_3$[15]). Äquimolekulare Mengen von H_3PO_4 und Erythrit liefern beim Erhitzen Erythran $CH_2 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2O$. Dieses liefert langsam einen Mono- und einen Diester. Erythranmonophosphorsäureester ist $O : P(OH)_2 \cdot O \cdot CH \cdot CHOH \cdot CH_2O \cdot CH_2$, ein farbloser Sirup. Der Diester ist folgendermaßen zusammengesetzt $O{:}P(OH)\langle\begin{matrix} O \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \\ O \cdot CH \cdot CH_2 \end{matrix}\rangle O$ und

[1]) Lespiau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 144 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 943; Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 1112 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 515.

[2]) Pariselle, Acad. des Sc. 25. Mai 1910; Cehm.-Ztg. **34**, 669 [1910].

[3]) Denigès, Annales de Chim. et de Phys. [8] **18**, 149 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1900.

[4]) Hédon u. Arrous, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 778 [1899].

[5]) v. Mering, Archiv f. d. ges. Physiol. **14**, 274 [1876]. — Külz, Chem. Centralbl. **1891**, 707; Ludwigs Festschrift. Marburg 1890.

[6]) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 561 [1879]. — Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3677 [1899].

[7]) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 328 [1861].

[8]) Longuinine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 620 [1889]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **27**, 138 [1892]. — Berthelot u. Matignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 11 [1890]. — Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie **45**, 305 [1892]. — Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 113 [1887]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **47**, 146 [1887].

[9]) De Luynes, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **56**, 803 [1863]. — Sell, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **61**, 741 [1865]. — Lamparter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 243 [1865]. — Neuberg, Biochem. Zeitschr. **24**, 166 [1910].

[10]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1088 [1887]. — Fenton u. Jackson, Proc. chem. Soc. **1898/99**, 240; Journ. Chem. Soc. **75**, 1 [1899].

[11]) Stenhouse, Proc. Roy. Soc. **1862**, 263.

[12]) Henninger, Annales de Chim. [6] **7**, 209 [1886]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 297 [1861].

[13]) Lorin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **77**, 363 [1873]; **80**, 1328 [1875]; **81**, 270 [1875]; Annales de Chim. et de Phys. [4] **30**, 447 [1872].

[14]) Makowka, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 1601 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1212.

[15]) Henninger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **98**, 149 [1884]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 209 [1886]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **19**, 145 [1873]; [2] **34**, 195 [1880]; [2] **35**, 226, 418 [1881]; **39**, 625 [1883].

bildet weiße Prismen. Mit H_3PO_3 bildet sich aus Erythrit Erythranphosphorigsäureester der Formel $O:PH\begin{matrix} O \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \\ O \cdot CH \cdot CH_2 \end{matrix}O$, Schmelzp. 127° [1]).

Fermente: Durch Fermente[2]) wird Erythrit nicht angegriffen. Das Sorbosebacterium oxydiert ihn zu Erythrinlose.

Derivate: Erythrit-tetrasulfosäure $C_4H_6(SO_4H)_4$ [3]). Entsteht aus Chlorsulfonsäure und Erythrit, bei niedrigen Temperaturen (0°). Kleine prismatische Krystalle, mit kochendem H_2O zersetzlich. — **K-Salz** $C_4H_6(SO_4K)_4 + 4 H_2O$, hexagonale Tafeln, schwer löslich in kaltem H_2O, bei 100° Krystallwasserverlust. — **Ba-Salz** $C_4H_6(SO_4)Ba_2 + 4 H_2O$, weißes Pulver, unlöslich in H_2O und in Säuren. — **Pb-Salz,** unlöslich. — **Ag-Salz,** unlöslich.

Dierythrit-trisulfosäure $C_8H_{11}O_2(HSO_4)_3$. Entsteht aus konz. H_2SO_4 und Erythrit bei 60 bis 70° [4]). — **Ca-Salz** $2(C_8H_{11}S_3O_4)Ca_3 + H_2O$, weißes Pulver. — **Ba-Salz,** weißes Pulver. — **Pb-Salz,** mit 12 Krystallwasser, sehr leicht löslich.

Tetranitro-erythrit $C_4H_6(NO_3)_4$. Entsteht aus dem Nitrierungsgemisch und Erythrit in der Kälte und wird durch H_2SO_4 daraus ausgefällt[5]). Weiße Tafeln. Unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol. Explosiv; mit $(NH_4)_2SO_4$ Rückbildung des Erythrits.

Erythrit-monochlorhydrin $C_4H_6(OH)_3Cl$. Nadeln. Schmelzp. 65—66°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther[6]).

Erythrit-dichlorhydrin $C_4H_6(OH)_2Cl_2$. Erythrit (1 T.), HCl (10—12 T.) werden 110 Stunden im Autoklaven bei 100° erwärmt, dann wird im Vakuum destilliert. Umkrystallisieren aus heißem Wasser[7]). Glänzende Krystalle. Schmelzp. 126,5°. Siedep. 152° (30 mm). Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol, weniger löslich in Äther.

Dichlor-dinitroerythrit $C_4H_6Cl_2(NO_2)_2$. Krystalle. Schmelzp. bei 60°. Löslich in Alkohol[8]).

Tetrachlorerythrit $C_4H_6Cl_4$. Bildet sich aus Erythrit (in $CHCl_3$-Lösung) durch direkte Chlorierung oder aus Phosphorperchlorat und Erythrit in CCl_4-Lösung[6]). Prismen. Schmelzp. 73°. Das Produkt hat einen starken Geruch.

Dibromerythrit $C_4H_6(OH)_2Br_2$. Bildet sich aus gesättigter Bromwasserstoffsäure und Erythrit bei 110°. Es existiert in 2 verschiedenen Formen.

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ HCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ HCOH \\ | \\ OHCH \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}$$

Die eine hat ihren Schmelzp. bei 132—135°, die andere bei 83°. Ferner existiert noch eine dritte Form $CH_2Br—CHBr—CHOH—CH_2OH$, mit dem Schmelzp. bei 81—82° [9]).

Dibrom-dinitroerythrit $C_4H_6Br_2(NO_2)_2$. Bildet sich aus Dibromerythrit und dem Nitrierungsgemisch. Nadeln. Schmelzp. 75°. Löslich in Alkohol, durch K_2CO_3 ist es verseifbar. Nicht explosiv[8]).

1) Carré, Annales de Chim. et de Phys. [8] **5**, 345 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 392.

2) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 42, 1890 [1878]; **12**, 474 [1879]. — Frankland u. Fox, Chem. News **60**, 187 [1890]. — Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 762 [1898]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 347 [1898].

3) Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 1 [1879]; Bulletin de la Soc. him. [2] **34**, 502 [1880].

4) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 297 [1861].

5) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 218 [1849]; **130**, 302 [1864].

6) Henninger, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 209 [1886].

7) Przybytek, Bulletin de la Soc. chim. [2] **41**, 393 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1092 [1884].

8) Champion, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **73**, 114 [1871].

9) Champion, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **73**, 114 [1871]. — Grimaux u. Cloez, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 462 [1890]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **3**, 416 [1890]. — Griner, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 553 [1893].

Tetrabromerythrit $C_4H_6Br_4$. Entsteht aus Erythrit und Phosphorbromid und auch durch direkte Bromierung des Erythrits[1]). Es existiert in 2 stereo-isomeren Formen. Die eine hat den Schmelzp. 116° und entspricht der Racemform, die andere hat den Schmelzp. 38—39° und entspricht der inaktiven Form. a) Die erste Form (Schmelzp. 116°), Krystallnadeln oder -platten, destilliert bei 260° ohne Zersetzung (teilweise Umlagerung in die andere Form). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Ligroin, leichter in kochendem Alkohol; alkoholische KOH verwandelt in $C_4H_4Br_2$. b) Die zweite Form (Schmelzp. 39°), monokline Tafeln, hat einen campherartiger Geruch, ist löslich in Alkohol, Äther, Ligroin.

Dibrom-diacetoerythrit $C_4H_6Br_2(C_2H_3O_2)_2$. Entsteht durch Acetylierung des Dibromerythrits; ein Isomeres erhält man durch Acetylierung des ungesättigten Br-Produktes ($C_4H_6Br_2$)[2]). Schmelzp. des ersteren 133°. Seine Struktur ist symmetrisch. Schmelzp. des zweiten 87° (Struktur wahrscheinlich $CH_2(C_2H_3O_2)$—$CH(C_2H_3O_2)$—$CHBr$—CH_2Br).

Tetraformyl-erythrit $C_4H_6(CHO_2)_4$. Bildet sich bei der wiederholten Destillation von Erythrit mit Ameisensäure. Der Rückstand wird mit Äther erschöpft und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert [3]). Lange, feine Nadeln. Schmelzp. 150°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Mit heißem Wasser tritt Verseifung ein.

Tetraacetyl-erythrit $C_4H_6(C_2H_3O_2)_4$. Bildet sich bei der Acetylierung des Erythrits[2]). Krystalle. Schmelzp. 85°. Bei der Verseifung tritt Rückbildung von Erythrit ein.

Monostearyl-erythrit $C_4H_6(OH)_3(C_{18}H_{33}O_2)$. Bildet sich aus den Komponenten in der Wärme[4]). Wachs, unlöslich in Wasser, löslich in Äther.

Diweinsäure-erythrit $C_4H_6(OH)_2(C_4H_5O_6)_2$. Bildet sich aus den Komponenten bei 100° [5]). — **Ca-Salz** $(C_{12}H_{15}O_{14})_2Ca_3 + 3\,H_2O$.

Tetrabenzoyl-erythrit $C_4H_6(C_7H_5O_2)_4$. Bildet sich aus Erythrit, Benzoylchlorid und Soda bei gewöhnlicher Temperatur[6]). Krystalle. Schmelzp. 186—187°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Äther, mehr löslich in Benzin, kochender Essigsäure.

Diäthylerythrit $C_4H_6(OH)_2(OC_2H_5)_2$. Bildet sich aus Erythritdichlorhydrin und Na-Äthylat auf dem Wasserbad. Schmelzp. 13,5°. Siedep. 144° (bei 22 mm Druck)[3]).

Diaceton-erythrit $C_4H_6O_4(C_3H_6)_2$. Entsteht aus gepulvertem Erythrit und wasserfreiem Aceton, das 1% HCl (gasförmig) enthält. Nach 12 Stunden wird mit $PbCO_3$ neutralisiert und erwärmt; jetzt krystallisiert der Körper in der Kälte aus[7]). Farblose Prismen. Schmelzp. 56°. Leicht löslich in H_2O, Alkohol, Chloroform Essigäther, Essigsäure, Benzin, Ligroin, wenig löslich in Äther. Mit Säuren tritt Spaltung in die Komponenten ein.

Erythrit und flüssiger Ammoniak $C_4H_{10}O_4 + 4\,NH_3$. Krystalle, die unter 0° beständig sind[8]).

Racemischer Erythrit (d, l-Erythrit).

Mol.-Gewicht 122.

Zusammensetzung: 39,35% C, 8,20% H, 52,45% O.

$$C_4H_{10}O_4.$$

Vorkommen: In Rocella phycopsis Ach.[9]), R. pernensis Krempelh.[10]), R. Montagnei (?).

---

[1]) Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 113, 1286 [1887]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **47**, 146 [1887]. — Cavento u, Bulletin de la Soc. chim. **19**, 145 [1868]. — Ciamician u. Magnaghi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 569 [1886]; **20**, 3061 [1887]; **21**, 1439 [1888]. — Grimaux u. Cloez, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 118 [1887]; Bulletin de la Soc. chim. **47**, 913 [1887]; **48**, 31 [1888]. — Griner, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 723 [1893]; **117**, 553 [1893]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 218 [1893].

[2]) Griner, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 218 [1893].

[3]) Henninger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **98**, 149 [1884]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 209 [1886].

[4]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **41**, 452 [1855].

[5]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **54**, 74 [1858].

[6]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **41**, 452 [1855]. — Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 389 [1889].

[7]) Speier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2531 [1895].

[8]) Chablay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**. 1396 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 113.

[9]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 134, 136 [1906].

[10]) Goris u. Roncenay, Bulletin des Sc. Pharmacol. **13**, 463 [1906].

Darstellung: Wird aus dem unsymmetrischen Dioxybutan[1]) durch Hydratisierung gewonnen. Ferner erhält man diesen Alkohol durch Reduktion der d, l-Erythrose und durch Vermischen gleicher Teile d- und l-Erythrit[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seidenartige Büschel. Schmelzp. 72°. In Alkohol ist d, l-Erythrit weniger löslich als der inaktive Erythrit.

Derivate: **Tetraacetyl-d, l-erythrit** $C_4H_6(C_2H_3O)_4$ [2]). Schmelzp. 53°.

d, l-Erythrit-dibromid $C_4H_6(OH)_2Br_2$ [2]). Schmelzp. 83°.

d, l-Erythrit-tetrabromid $C_4H_6Br_4$ [2]). Identisch mit dem inaktiven synthetischen Tetrabromid.

Pentite.

Adonit.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 39,47% C, 7,90% H, 52,63% O.

$$C_5H_{12}O_5.$$

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Vorkommen: Adonit kommt in Adonis vernalis vor[3]).

Darstellung: Adonit wird synthetisch dargestellt durch Reduktion der Ribose oder von Ribonsäurelacton[4]).

Physiologische Eigenschaften: Adonit wird in den Blättern von Adonis vernalis zu Stärke umgewandelt[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismatische, durchscheinende Krystalle (aus Wasser). Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 102°. Siedep. 140° (unter Zersetzung). Löslich in H_2O, warmem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. Geschmack süß, aber nicht angenehm. Physiologisch ist er wirkungslos. Optisch inaktiv. Er reduziert nicht, Alkalien greifen nicht an. Bei der Oxydation mit Na-Hydrobromit erhält man ein Gemisch von Pentosen[6]). — Adonit löst sich in konz. H_2SO_4.

Derivate: **Diformal-adonit** $C_5H_7O_4(OH)(CH_2)_2$. Entsteht aus Adonit, Formaldehyd und konz. HCl [7]). Nadeln (Wasser). Schmelzp. 145°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther. — Benzoat $C_5H_7O_4(CH_2)_2(COOC_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp. 104°.

Dibenzal-adonit $C_5H_7O_4(OH)(C_7H_6)_2$. Biegsame Nadeln. Schmelzp. 164—165°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in warmem Wasser, ziemlich löslich in heißem Alkohol. Säuren hydrolysieren[4]).

Diaceton-adonit $C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$. Darstellung s. bei Arabit[8]). Farbloser Sirup. Geschmack bitter. Siedep. 150—155° (17 mm Druck). Zerfällt beim Kochen mit Wasser.

---

[1]) Griner, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 723 [1893]; **117**, 553 [1893]. — Maquenne u. Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1565 [1901].

[2]) Griner, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 553 [1893].

[3]) Podwyssotzki, Archiv d. Pharmazie **1889**, 141. — Merk, Darmstadt 1892; Chem. Centralbl. **1893**, 344.

[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 633 [1893]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 151 [1899].

[5]) Trebroux, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **27**, 428 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1479.

[6]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2491 [1894]. — Merck, Archiv d. Pharmazie **231**, 129.

[7]) Schulz u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1892 [1894]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **289**, 20 [1896]. — Weber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2510 [1897].

[8]) Speier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2531 [1896].

d-Arabit.

Mol.-Gewicht 152.
Zusammensetzung: 39,47% C, 7,90% H, 52,63% O.

$$C_5H_{12}O_5.$$

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ OHCH \\ | \\ HCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Vorkommen: d-Arabit ist in der Natur nicht aufgefunden worden.

Darstellung: Bei der Reduktion der d-Arabinose mit Na-Amalgam entsteht d-Arabit [1]).

Physiologische Eigenschaften: l-Arabit per os oder subcutan verabreicht, wird im Harn wieder ausgeschieden [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismatische, ungefärbte Krystalle [3]). Schmelzp. 103°. Geschmack süß. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (90 proz.). Die Drehung ist $[\alpha]_D = +7° 4'$ (bei 20° und Boraxgegenwart); (c = 9,2597).

l-Arabit.

Mol.-Gewicht 152.
Zusammensetzung: 39,47% C, 7,90% H, 52,63% O.

$$C_5H_{12}O_5.$$

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HCOH \\ | \\ OHCH \\ | \\ OHCH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Vorkommen: l-Arabit kommt in der Natur nicht vor.

Darstellung: Bei der Reduktion der l-Arabinose mit Na-Amalgam (Eintragen kleiner Mengen Amalgam) erhält man l-Arabit. Nach 6 Tagen wird genau neutralisiert, eingedampft, vom Salz abfiltriert, getrocknet über H_2SO_4 (Vakuum). Umkrystallisieren aus Alkohol [4]).

Physiologische Eigenschaften: d-Arabit per os oder subcutan verabreicht wird im Harn wieder ausgeschieden; es erscheinen im Harne auch kleine Mengen von Aldo- resp. Keto-Pentosen [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln. Schmelzp. 102°. Leicht löslich in Wasser, warmem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol. Reduziert nicht. Allein besitzt er keine Drehvermögen, mit Borax ist er linksdrehend $[\alpha]_D^{20} = -5,3°$ (p = 9,05) [5]). Die Drehung des l-Arabit wird nach Zusatz von saurem Ammoniummolybdat $[\alpha]_D = -42°$ und nach weiterer Zufügung von 2 ccm n-H_2SO_4 wird sie sogar $[\alpha]_D = -92°$. [6]) Die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen beträgt für 1 g 4024,6 cal., für 1 g-Mol.

[1]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 550 [1899]. — Ruff u. Ollendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1798 [1900].

[2]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 41 1902.

[3]) Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 592 [1896].

[4]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1729 [1884]; **18**, 1321 [1885]. — Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1311 [1885]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1233 [1887]. — Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 550 [1899].

[5]) Fischer u. Stahel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 528 [1891]. — Lambert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 1016 [1889].

[6]) Geratz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 1360 [1891]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 151 [1885].

611,7 Cal., die Bildungswärme ist 272,0 Cal. [1]). Mit Bacterium xylinum tritt Oxydation zu einer Keto-Pentose ein [2]). Mit Benzoylchlorid erhält man keine Verbindung (Unterschied von dem d, l-Arabit) [3]).

Derivate: Monobenzal-l-arabit $C_{12}H_{16}O_5 = C_5H_{10}O_5(C_7H_6)$. Entsteht aus Arabit (5 g), konz. HCl (10 ccm), Benzaldehyd (4 g) beim Abkühlen auf 0° und Sättigen mit gasförmiger HCl und darauf folgendes Erwärmen im Vakuum bei Anwesenheit von H_2SO_4. Der Rückstand wird aus Chloroform umkrystallisiert [4]). Krystalle. Schmelzp. 152° (korrigiert). Wenig löslich in kaltem Wasser, Äther, mehr löslich in warmem H_2O und Chloroform, leicht löslich in kochendem Alkohol. Mineralsäuren hydrolysieren.

Diaceton-l-arabit $C_{11}H_{20}O_5 = C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$. Entsteht durch Auflösen von gepulvertem Arabit in heißem Aceton, das 1% gasförmige HCl enthält. Nach 2 Tagen wird mit AgOH neutralisiert, das Filtrat wird eingedampft und im Vakuum bei 23 mm destilliert (Temp. 145—150°) [5]). Farbloser Sirup. Geschmack bitter. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure, Chloroform, Benzin, Ligroin. Allmählich tritt beim Kochen Spaltung in die Komponenten ein.

Pentanitro-l-arabit. Sirup, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, die Verbindung reduziert [6]).

d, l-Arabit.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 39,47% C, 7,90% H, 52,63% O.

$$C_5H_{12}O_5.$$

Darstellung: d, l-Arabit entsteht durch Krystallisation aus den Komponenten [7]).

Physiologische Eigenschaften: Nach Eingabe von d, l-Arabit erscheinen im Harn Aldo- resp. Ketopentosen [8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Prismen. Schmelzp. 104—105°. Ziemlich löslich in Alkohol. Inaktiv (auch mit Boraxzusatz).

Xylit.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 39,49% C, 7,90% H, 52,63% O.

$$C_5H_{12}O_5.$$

```
     CH2OH
       |
  H — C — OH
       |
 OH — C — H
       |
  H — C — OH
       |
     CH2OH
```

Vorkommen: Xylit kommt in der Natur nicht vor.

Darstellung: Xylit entsteht durch Reduktion aus Xylose. Xylose (20 g) wird gelöst in H_2O (200 g) und mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetzt und mit Na-Amalgam (100 g) bei niedriger Temperatur reduziert. Zweimal wird Amalgam, je nach $1/2$ Stunde, nachgegeben,

[1]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892]. — Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 420 [1892].

[2]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 762 [1898].

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 633 [1893]. — Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. **5**, 554, 741 [1892].

[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1524 [1894].

[5]) Speier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2531 [1895].

[6]) Vignon u. Gerni, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 641 [1901]. — Vignon u. Bay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 507 [1902].

[7]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 550 [1899].

[8]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 41 [1902].

und zuletzt werden noch einmal 100 g hinzugefügt. Man neutralisiert, engt ein, nimmt mit abs. Alkohol auf[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Drehung ist nicht vorhanden. Mit Brom tritt Oxydation zur Xylose (neben anderen Zuckern) ein. Mit HJ in der Hitze (bei Anwesenheit von rotem P) erhält man n-Amyljodid.

Derivate: Pentanitroxylit $C_5H_7(NO_2)_5O_5$. Entsteht aus den Komponenten. Farbloser Sirup, explosiv[1]).

Pentaacetylxylit $C_{15}H_{13}O_{10} = C_5H_7(C_2H_3O_2)_5$. Bildet sich aus Xylit, Essigsäureanhydrid und ein Stückchen $ZnCl_2$[2]). Schwer krystallisierbarer Sirup.

Dibenzalxylit $C_{19}H_{20}O_{10} = C_5H_8O_5(C_7H_6)_2$. Entsteht aus Xylit, Benzaldehyd und H_2SO_4 (50 proz.). Umkrystallisieren aus Methylalkohol[2]). Krystalle. Schmelzp. 175°. Mit Säuren tritt Hydrolyse ein. Unlöslich in Wasser, Alkohol; leicht löslich in Aceton, Chloroform.

Methylpentite.

Rhamnit.

Mol.-Gewicht 166.

Zusammensetzung: 43,37% C, 8,43% H, 48,20% O.

$$C_6H_{14}O_5.$$

```
 CH2OH
  |
 HCOH
  |
 HCOH
  |
OHCH
  |
 CH · OH
  |
 CH3
```

Vorkommen: Rhamnit kommt in der Natur nicht vor.

Darstellung: Rhamnit entsteht durch Reduktion mit Na-Amalgam aus Rhamnose bei niedriger Temperatur und zuerst leicht saurer, später leicht alkalischer Reaktion. Nach 12 Stunden wird neutralisiert, eingeengt und der Rückstand mit abs. Alkohol aufgenommen. Umkrystallisieren aus heißem Aceton[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Schmelzp. 121°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, wenig löslich in Aceton, Chloroform, unlöslich in Äther. Er reduziert nicht. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +10,7°$ (p = 8,648)[3]). Geschmack süß.

Derivate: Dimethylenrhamnit $C_8H_{14}O_5 = C_6H_{10}O_5 \cdot (CH_2)_2$. Entsteht aus Rhamnit, Formaldehyd und HCl[4]). Nadeln. Schmelzp. 138—139°. Sublimierbar. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +9°$.

Pentanitrorhamnit. Weiße Masse. Wenig löslich in Alkohol, Äther, leicht löslich in Aceton. Er reduziert stark[5]).

Dibenzalrhamnit $C_{20}H_{22}O_5$. Weiße Krystalle. Schmelzp. 203°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -55°$ (c = 0,25 bis 0,50 in Chloroform). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Aceton[6]).

---

[1]) Fischer u. Stahel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 528 [1891]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2486 [1894]. — Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 554 [1891].

[2]) Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 546, 554, 740 [1891].

[3]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1657 [1888]. — Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3102 [1890]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 151 [1899].

[4]) Weber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2510 [1897]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **299**, 316 [1898].

[5]) Vignon u. Gerin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 641 [1901].

[6]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 151 [1899].

Hexite.

Dulcit.

Mol.-Gewicht 182.

Zusammensetzung: 39,56% C, 7,69% H, 52,75% O.

$$C_6H_{14}O_6.$$

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Vorkommen: Im Pflanzenreich ist Dulcit ziemlich verbreitet; so kommt er vor besonders in der Manna von Madagaskar, ferner in Melampyrum nemorosum, im Spindelbaum usw.[1]).

Darstellung:[2]) Dulcit wird aus der Manna resp. Melampyrum nemorosum durch Auskochen und Behandlung mit Blei dargestellt. Ferner erhält man ihn durch Reduktion der Galaktose (resp. der hydrolysierten Lactose) in neutraler Lösung mit Na-Amalgam. — Dulcit entsteht auch bei der Reduktion von Galaktose mit metallischem Calcium[3]).

Physiologische Eigenschaften: Dulcit, per os verabreicht, wird zum großen Teil unverändert ausgeschieden. Von 20 g wurden bei einem 7 kg schweren Hunde 12,4 g im Harn wieder ausgeschieden[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Klinorhombische, farblose Krystalle. Schmelzpunkt 188°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol, Äther. Im Wasser ist er löslich. Dulcit ist strukturell inaktiv (auch mit Borax)[5]). Die Verbrennungswärme (bei konstantem Druck) beträgt 729 Cal.[6]). Die Bildungswärme 317,6 Cal.[6]). Langdauernde Erwärmung verwandelt Dulcit in Dulcitan $C_6H_{12}O_5$. — Werden 45 g Dulcit und 25 g Phosphorsäure 80 Stunden im Vakuum auf 135° erhitzt, so erhält man einen Dulcitphosphorsäureester; hieraus entsteht nach der Verseifung mit Wasser bei 140° der Dulcid, eine dickflüssige Masse, leicht löslich in Alkohol, Pyridin, unlöslich in Äther. Dulcid bildet den Phosphorsäureester $2(OH)_2PO \cdot O \cdot C_6H_9O_3 + H_2O$[7]). — Oxydation: HNO_3 gibt in der Wärme Oxalsäure, Schleimsäure, etwas von einem reduzierenden Zucker und Weinsäure[8]). Br und Na_2CO_3 liefern einen reduzierenden Zucker, dessen Osazon (Phenyldulcitosazon) einen Schmelzp. von 205—206° hat; wahrscheinlich ist es ein Gemisch von d- und l-Galaktose[9]). H_2O_2 und Eisensalze

---

[1]) Laurent, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **30**, 41 [1850]; **31**, 694 [1850]. — Jacquelain, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **31**, 625 [1850]. — Hünefeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **24**, 241 [1836]. — Eichler, Jahresber. d. Chemie **1856**, 665. — Kubel, Journ. f. prakt. Chemie **85**, 372 [1862]. — Gilmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 372 [1862]. — Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **41**, 245 [1851]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3216 [1892].

[2]) Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **73**, 199, 1008 [1871]; Annales de Chim. et de Phys. [4] **27**, 68 [1871]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **15**, 21 [1871]; **16**, 41 [1871]. — Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892].

[3]) Neuberg u. Marx, Biochem. Zeitschr. **3**, 539 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1322.

[4]) Rosenfeld, Centralbl. f. inn. Medizin **1900**, Nr. 7.

[5]) Erlenmeyer u. Wanklyn, Annales de Chim. et de Phys. [3] **68**, 203 [1863]. — Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **73**, 199 [1871]. — Klein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **99**, 144 [1884]. — Gernez, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 63 [1894]. — Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892]. — Croßley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2564 [1892].

[6]) Berthelot u. Vieillé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 1284 [1886]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 455 [1887]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **47**, 867 [1887].

[7]) Carré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 637 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1536.

[8]) Carlet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **51**, 137 [1861]. — Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1088 [1887].

[9]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3384 [1887]. — Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892].

ergeben dieselben Produkte wie Brom[1]). PbO_2 und HCl ergibt ein Gemisch von Zuckern (Aldosen und Ketosen), welche durch Reduktion mit Na-Amalgam den d, l-Talit neben Dulcit ergeben[2]). — Reduktion: Konz. HJ verwandelt Dulcit in sekundäres Hexyljodid[3]). Dulcit reduziert nicht. Wird Dulcit ozonisiert, so entstehen reduzierende Substanzen, wahrscheinlich Galaktose[4]).

Gärung und Fermente: Dulcit wird von Fermenten im allgemeinen nicht angegriffen (Unterschied von Mannit)[5]). Schizomyceten geben Buttersäure, Colibacillen ein wenig l-Milchsäure. Mit Pankreas kann Alkoholentwicklung stattfinden[6]). — Bacterium formicicum erzeugt aus Dulcit 1% H, 30,5% CO_2, 11,2% Essigsäure, 0,5% Ameisensäure, 25,8% Milchsäure, 31,0% Bernsteinsäure[7]).

Derivate: Trisulfo-dulcit $C_6H_8(OH)_3(SO_4H)_3$. Entsteht aus Dulcit und konz. H_2SO_4[8]). — Ba-Salz $(C_6H_{11}S_3O_{15})_2Ba_3$. Gummiartig. Geschmack bitter. Löslich in Wasser.

Hexanitro-dulcit $C_6H_8(NO_3)_6$. Entsteht aus den Komponenten[9]). Nadeln. Schmelzp. 85,5°. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol.

Dichlor-dulcit $C_6H_8(OH)_4Cl_2$. Bildet sich aus Dulcit (1 T.) und konz. HCl (bei 0° gesättigt) wenn sie (10—20 T) 48 Stunden erhitzt werden[10]). Krystalle. Schmelzp. 180°. Unlöslich in Wasser, Alkohol. In der Hitze tritt Spaltung ein. Alkoholischer Ammoniak gibt, bei 100°, **Dulcitamin** $C_6H_{15}NO_3$. Mit HCl (konz.) gibt Dulcit in der Kälte ein Anlagerungsprodukt $C_6H_{14}O_6 \cdot HCl + 3\,H_2O$.

Chlorobrom-dulcit $C_6H_8(OH)_4BrCl$. Entsteht aus Dulcitmonochlorid und HBr bei 100°[10]). Krystalle. Unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen tritt Spaltung ein.

Dibrom-dulcit $C_6H_8(OH)_4Br_2$. Entsteht aus Dulcit und konzentr. HBr bei 100°[10]). Kleine Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser, HBr, in der Hitze zersetzlich. In der Kälte entsteht mit HBr Anlagerungsprodukt. $C_6H_{14}O_6 \cdot HBr + 3\,H_2O$.

Dichlortetranitro-dulcit $C_6H_8(NO_3)_4Cl_2$. Entsteht bei der Nitrierung des Dichlordulcit. Lamellen oder Nadeln. Schmelzp. 108°. Unlöslich in Wasser, Äther, leicht löslich in kochendem Alkohol, explosiv[10]).

Tetranitrochlorobrom-dulcit $C_6H_8(NO_3)_4ClBr$. Entsteht bei der Nitrierung des Monochlormonobromdulcits[10]). Krystalle. Schmelzp. 115°.

Dibromtetranitro-dulcit $C_6H_8(NO_3)_4Br_2$. Entsteht bei der Nitrierung des Dibromdulcit[10]). Krystalle. Schmelzp. 110°.

Diacetyl-dulcit $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8(OH)_4(C_2H_3O_2)_2$. Bildet sich aus Dulcit und gleichen Teilen Eisessig und Essigsäureanhydrid. Blättchen. Schmelzp. 175°. Etwas löslich in warmem Wasser, löslich in Alkohol, warmer Essigsäure, unlöslich in Äther und Chloroform. Beim Verseifen entsteht Dulcitan neben wenig Dulcit. Dreht nicht[11]).

Pentaacetyl-dulcit $C_{18}H_{24}O_{11} = C_6H_8(OH) \cdot (C_2H_3O_2)_5$. Entsteht aus Chloropentaacetyldulcit durch Kochen mit Alkohol[10]). Nadeln. Schmelzp. 163°, wenig löslich in Alkohol.

Hexaacetyl-dulcit $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. Entsteht aus Dulcit und Essigsäureanhydrid[11]). Blätter. Schmelzp. 171°, sublimierbar. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in

[1]) Fenton u. Jackson, Journ. Chem. Soc. **75**, 1 [1899].

[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1542 [1894].

[3]) Hecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 146 [1872]. — Wanklyn u. Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 129 [1865]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **68**, 203 [1862]; Journ. f. prakt. Chemie [1] **87**, 294 [1862]. — Bouchardat, Annales de Chim. et de Phys. [4] **27**, 145 [1872].

[4]) Harrier u. Lengheld, Zeitschr. f. physiol. Chemie **51**, 273 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1546.

[5]) Frankland u. Fox, Chem. News **60**, 187 [1890]. — Brown, Journ. Chem. Soc. **51**, 638 [1887]. — Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 762 [1898].

[6]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 42 [1878]. — Péré, Annales de l'Inst. Pasteur **12**, 63. — Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **44**, 1002 [1856]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **50**, 322, 369 [1856].

[7]) Amelianski, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **11**, 177 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 685.

[8]) Eichler, Jahresber. d. Chemie **1856**, 665.

[9]) Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **51**, 255 [1860]. — Champion, Bulletin de la Soc. chim. **22**, 178 [1874].

[10]) Bouchardat, Annales de Chim. et de Phys. [4] **27**, 145 [1872]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **74**, 866 [1872].

[11]) Croßley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2564 [1892].

warmem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther. Beim Verseifen entsteht etwas Dulcitan und Dulcit.

Chloropentaacetyl-dulcit $C_{16}H_{23}O_{10}Cl = C_6H_8Cl(C_2H_3O_2)_5$. Bildet sich aus Dulcit und Acetylchlorid (in der Hitze)[1]). Mikroskopische Krystalle, fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Beim Kochen mit Wasserspaltet er sich in Pentaacethyldulcit und Salzsäure.

Hexabenzoyl-dulcit $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. Entsteht aus Dulcit und Benzoylchlorid bei 150° [1]). Kleine Krystalle. Schmelzp. 147°. Unlöslich in Wasser, Äther, wenig löslich in heißem Alkohol, sublimierbar (bei 200°).

Pentaphenyl-harnstoffverbindung des Dulcit $C_{41}H_{39}N_5O_{11} = C_6H_8(OH)(CO_2NHC_6H_5)_5$. Darstellung s. bei Mannit[2]). Weißes Pulver, sehr wenig löslich in Wasser. Schmelzp. 252° (Zersetzung).

Dulcitamin $C_6H_{15}NO_5$. Bildet sich aus Dulcitdichlorid bzw. -bromid mit ammoniakalischem Alkohol bei 100° und nachherigem Neutralisieren mit Ag_2O[3]). Sirup, von alkalischer Reaktion, welcher CO_2 aus der Luft absorbiert; es ist eine stärkere Base als NH_3. — Dulcitaminchlorhydrat $C_6H_{15}O_5N \cdot HCl$. Nadeln. Löslich in H_2O, Alkohol. — Chloroplatinat $(C_6H_{15}NO_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol.

Diformal-dulcit $C_6H_{10}O_6 \cdot (CH_2)_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Dulcit, in Anwesenheit von HCl[4]). Nadeln. Schmelzp. 244—245°. Keine Drehung.

Dulcit-hexaphenylurethan. Schmelzp. 315° [5]).

Dibenzal-dulcit $C_{20}H_{22}O_5 = C_6H_{10}O_6(C_7H_6)_2$. Bildet sich, wenn ein Gemisch von Benzaldehyd und Dulcit mit HCl gesättigt wird, dann engt man im Vakuum ein (H_2SO_4-Zusatz!). Umkrystallisieren aus Alkohol[6]). Kleine Nadeln. Schmelzp. 215—230° (Zersetzung). Sehr wenig löslich in H_2O, etwas mehr löslich in Alkohol. Mit verdünnten Säuren tritt in der Wärme Rückbildung der Komponenten ein.

Diaceton-dulcit $C_{12}H_{22}O_6 = C_6H_{10}O_6(C_3H_6)_2$. Bildet sich aus gepulvertem Dulcit und wasserfreiem Aceton, das 1 : 100 HCl enthält. Nach einigen Stunden neutralisiert man mit $PbCO_3$, engt das Filtrat ein[7]). Kleine Prismen. Geschmack bitter. Schmelzp. 98°. Löslich in H_2O, Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Essigsäure, wenig löslich in Ligroin. Mit Wasserdampf ist es destillierbar.

Ba-Verbindung $C_6H_{12}O_6Ba + 8\,H_2O$. Verliert bei 140° sein Wasser.

Pb-Verbindung $C_6H_{14}O_6 \cdot 3\,PbO$. Entsteht aus Dulcit und ammoniakalischem Bleiacetat.

Cu-Verbindung $C_6H_{14}O_6 \cdot 3\,CuO$ [8]).

Bi-Verbindung $C_6H_{14}O_6 \cdot O \cdot Bi\,NO_3$. Weiß, krystallinisch, leicht löslich in Wasser. Mit H_2S wird es schwarzbraun gefärbt, mit HJ entsteht rotgelbes Oxyjodid[9]).

1, 1-Diphenyl-d-galaktohexit $(C_6H_5)_2 \cdot OH \cdot C \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH + H_2O$. Diese Verbindung entsteht aus dem Tetraacetyl-d-galaktonsäurelacton mit Phenylmagnesiumbromid. Kurze Nädelchen (aus Wasser). Bei 100° tritt Wasserverlust ein. Schmelzp. 157—160°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester. Reduziert nicht. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +72{,}90°$, nach 2 Tagen $[\alpha]_D^{20} = +67{,}5°$ (Wasser, übersättigte Lösung)[10]).

---

[1]) Bouchardat, Annales de Chim. et de Phys. [4] **27**, 145 [1872]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **74**, 866 [1872].

[2]) Tessmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 968 [1885].

[3]) Bouchardat, Annales de Chim. et de Phys. [4] **27**, 145 [1872]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **74**, 1406 [1872].

[4]) Weber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2510 [1897]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **299**, 316 [1898].

[5]) Maquenne u. Goodwin, Compt rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 633 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1068.

[6]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1524 [1894].

[7]) Speier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2531 [1895].

[8]) Ginguet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 528 [1889].

[9]) Jannino u. Hartl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **74**, 142 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1109.

[10]) Paal u. Weidenkaff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2827 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1184.

d-Idit.

Mol.-Gewicht 182.
Zusammensetzung: 39,56% C, 7,69% H, 52,75% O.

$C_6H_{14}O_6$.

```
      CH2OH
       |
   H—C—OH
       |
 OH—C—H
       |
   H—C—OH
       |
 OH—C—H
       |
      CH2OH
```

Darstellung: Man stellt d-Idit dar durch Reduktion des d-Idonsäurelactons mit Na-Amalgam in schwach schwefelsaurer Lösung; später wird die Reduktion in schwach alkalischem Milieu fortgesetzt. Sodann wird eingeengt und der Rückstand mit kochendem Alkohol aufgenommen. Aus dem Rückstand isoliert man den d-Idit als Acetal mittels Benzaldehyd und Salzsäure [1]). — Sorbose liefert bei der Reduktion neben d-Sorbit auch d-Idit [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Noch nicht rein dargestellt, nur als Acetal isoliert.

Derivate: d-Idit-tribenzacetal, s. oben. Nadeln. Schmelzp. gegen 242° [3]). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in warmem Alkohol, Äther, mehr in Aceton, Chloroform, Benzin.

Hexaacetyl-d-idit $C_6H_8O_6 \cdot (C_2H_3O)_6 = C_{20}H_{26}O_{12}$. Weiße Krystalle. Schmelzp. 121°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -22{,}450$ (5 proz. Lösung in Chloroform) [4]).

Diformal-d-idit $C_8H_{14}O_6$. Nadeln. Schmelzp. 262°. Schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -8°$ (c = 0,2%, in Chloroform) [5]).

l-Idit.

Mol.-Gewicht 182.
Zusammensetzung: 39,56% C, 7,69% H, 52,75% O.

$C_6H_{14}O_6$.

```
      CH2OH
       |
 OH—C—H
       |
   H—C—OH
       |
 OH—C—H
       |
   H—C—OH
       |
      CH2OH
```

Darstellung: Aus dem l-Idonsäurelacton, wie d-Idit (s. oben) [1]). — Xylose wird in ein Gemisch von l-Gulonsäure und l-Idonsäure umgewandelt und dann wird direkt mit Na-Amalgam zu den entsprechenden Alkoholen reduziert [6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Klinorhombische Krystalle. Geschmack süß, zuckerartig. Schmelzpunkt 73,5°. Sehr leicht löslich in Wasser. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +3{,}50$ (Wasser, 10 proz. Lösung) [7]).

[1]) Fischer u. Fay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1975 [1895].
[2]) Bertrand u. Lanzenberg, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 1073 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 454.
[3]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 983 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 376.
[4]) Bertrand, Annales de Chim. et de Phys. [8] **3**, 181 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1291.
[5]) Lobry de Bruyn, u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, I, 180 [1900].
[6]) Jannino u. Hartl, Journ. f. prakt Chemie [2] **74**. 142, [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II. 1109.
[7]) Bertrand u. Lanzenberg, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 291 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 859.

Derivate: Tribenzal-l-idit $C_{27}H_{26}O_6 = C_6H_8O_6(C_7H_6)_3$. Isomer dem Acetal des Mannits. Bildet sich durch direkte Vereinigung der Komponenten, bei Gegenwart von HCl (s. auch d-Idit)[1] [2]). Feine lange Nadeln, erweichen bei 215°. Schmelzp. 224—228°. Unlöslich in H_2O, wenig löslich in warmem Alkohol, Äther, leichter löslich in Aceton, Chloroform, Benzin. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -6°$. (1/4 — 1/2 proz. Lösung in Aceton)[3]).

Hexaacetyl-l-idit. Hexagonale Blättchen. Schmelzp. 121,5°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +25{,}33$ (Chloroform, 5 proz. Lösung)[2]).

Diformal-l-idit $C_8H_{14}O_6$. Krystalle. Schmelzp. 262°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +8°$ (c = 0,2% Chloroform)[3]).

Triformal-l-idit $C_9H_{14}O_6$. Entsteht aus 2 g Idit mit 2,5 ccm 40 proz. Formaldehydlösung und 5 ccm rauchender HCl beim Erwärmen auf 100°. Nadeln, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D^{27} = -35{,}0°$ (Essigsäure, 0,2 proz. Lösung)[4]) [2]).

d-Mannit.

Mol.-Gewicht 182.

Zusammensetzung: 39,56% C, 7,68% H, 52,57% O.

$$C_6H_{14}O_6.$$

```
        CH2OH
         |
   OH—C—H
         |
   OH—C—H
         |
    H—C—OH
         |
    H—C—OH
         |
        CH2OH
```

Vorkommen:[5]) d-Mannit wurde zuerst in der Eschenmanna (Proust 1806) aufgefunden; später erkannte man, daß er sehr weit verbreitet im Pflanzenreich ist, so ist er z. B. aufgefunden worden in den Cactus opuntia, Oliven, Ananas, in den Blättern des Flieders[6]), in den Seealgen[7]), in den Champignons[8]) usw. Ferner auch in der Rübenmelasse[9]), im Brot, in dem Saft von Zwiebeln, Mohrrüben, in Lycoperdon ceronicum[10]), in Rethusa cynapium[11]) usw. Mannit kommt auch in den Zweigen von Jasminum officinale L. und in dem von Jasminum nudiflorum Lindl. vor[12]). Ferner wird er in vielen Flechten gefunden[13]). Siehe auch die reichlichen Literaturangaben bei L. Maquenne[14]).

---

1) Fischer u. Fay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1975 [1895].

2) Bertrand u. Lanzenberg, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 291 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 859.

3) Lobry de Bruyn, u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 151 [1899].

4) Bertrand u. Lanzenberg, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 1073 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 454.

5) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **46**, 66 [1855]. — De Luca, Bulletin de la Soc. chim. **1863**, 372. — Lindet, Bulletin de la Soc. chim. [2] **40**, 65 [1883].

6) Roussin, Jahrb. d. Chemie **1851**, 550. — Ludwig, Jahrb. d. Chemie **1857**, 503.

7) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 349.

8) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [1] **79**, 265; **80**, 272; **87**, 237. — Vaquelin, Annales de Chim. et de Phys. [1] **85**, 5. — Schnedermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **49**, 293. — Dopping u. Schloßberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 117. — Müntz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **79**, 1182 [1874]; Annales de Chim. et de Phys. [5] **8**, 56 [1875].

9) Scheibler, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **24**, 309 [1874]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 612 [1873]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3216 [1892]. — Vauquelin u. Fourcroy, Annales de Chim. et de Phys. [1] **65**, 161. — Pelouze, Annales de Chim. et de Phys. [2] **47**, 409.

10) Gaze, Archiv d. Pharmazie **243**, 78 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 924.

11) Power u. Tuties, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1461 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 480.

12) Vintilesco, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 373 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 77.

13) Zopf, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **364**, 253 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1251.

14) Maquenne, Les sucres usw. Paris 1900

Bildung: d-Mannit wird dargestellt durch Reduktion der Mannose mit Na-Amalgam resp. des d-Mannonsäurelactons[1]). Ferner entsteht d-Mannit durch Reduktion der Lävulose[2]) (hierbei entsteht auch Sorbit). Mannit soll auch durch Schimmelpilze, z. B. Penicillium glaucum direkt aus Glucose entstehen können[3]). Ferner wird er auch durch die Mannitgärung des Fruchtzuckers in ziemlichen Mengen gebildet[4]).

Darstellung: Eschenmanna wird mit kochendem Alkohol erschöpft und der Krystallisation überlassen. Die erhaltenen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisiert[5]).

Nachweis: Zum Nachweis des Mannits eignet sich besonders das Tribenzoylacetal (siehe dieses).

Physiologische Eigenschaften: Verfütterter Mannit wird im Tierkörper (Hund) nur schwer angegriffen[6]). Der Mensch oxydiert Mannit besser. Von 2 g per os verabreichten Mannits gingen nur 1 g in den Harn über[7]). Mannit bewirkt keine Glykogenanlagerung[7]). Wahrscheinlich wird Mannit im Organismus erst in Mannose und dann in Glucose umgewandelt. Nach subcutaner Einspritzung von Mannit wird im Harn eine Hexose ausgeschieden.

Mannit wirkt hemmend auf die Entwicklung des Seeigeleis; diese Hemmung ist eine Funktion des osmotischen Druckes[8]). In Lösungen bei Pflanzen bewirkt Mannit, daß die Zersetzung der CO_2 durch die Pflanze eine 2—4 mal größere ist als sonst[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[13]) Orthorhombische Nadeln[10]). Schmelzp. 166°[11]); 168°[12]). Ziemlich löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, löslich auch in Anilin[13]). Geschmack leicht süß. Der Mannit ist leicht linksdrehend[14]), $[\alpha]_D = 0{,}15°$. Borsäure und Borax bewirken Umkehrung des Drehungsvermögens; auch molybdänsaures Ammon und Natrium bewirken Rechtsdrehung. Kaustische Soda, KOH, $Ba(OH)_2$ und MgO bewirken Linksdrehung, Ammoniak, sowie Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaCl bewirken Rechtsdrehung. Mit alkalischen Uranyllösungen erhält man goldgelb gefärbte alkalische Lösungen, deren Drehung weit von der Eigendrehung abweicht. Bei 1 Mol. Uransalz auf 1 Mol. Mannit wird die Drehungsrichtung umgekehrt[15]). Mit alkalischen Cu-Lösungen tritt enorm große

[1]) Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1805 [1888]. — Meunier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 49 [1890]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2133 [1890].

[2]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 136 [1862]. — Krusemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1465 [1876]. — Müntz u. Aubin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **83**, 1213 [1876]; **84**, 126 [1876]. — Brown, Journ. Chem. Soc. **49**, 185 [1886]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3684 [1890].

[3]) Müntz, Annales de Chim. et de Phys. **5**, 8, 60 [1876]. — Roos, Journ. de Pharm. et de Chim. **5**, 27 [405].

[4]) Mallot, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 176 [1894]. — Maitre, Journ. de Pharm. et de Chim. **5**, 30, 339. — Certes, Chem.-Ztg. **24**, 626 [1900]. — Laborde, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1223 [1898]. — Guyon u. Dubourg, Chem.-Ztg. **18**, 74 [1894]; **25**, 248 [1901].

[5]) Ruspini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 203 [1835]. — Bensch, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **39**, 56 [1854].

[6]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 297 [1883].

[7]) Külz, Beiträge zum Diabetes. Marburg 1874. — Rosenfeld, Centralbl. f. inn. Medizin **1900**. Nr. 7.

[8]) Fühner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 1 [1903]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 471.

[9]) Molliard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 389 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1271.

[10]) Schabus, Jahrb. d. Chemie **1854**, 627. — Zepharowich, Zeitschr. f. Krystallographie **13**, 145 [1888]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **49**, 263 [1888].

[11]) Favre, Annales de Chim. et de Phys. [3] **11**, 71. — Landolt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 366 [1889].

[12]) Maquenne, Les sucres. 1900

[13]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **47**, 297 [1856]. — Krusemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1465 [1876]. — Wanklyn u. Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 129 [1865]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **68**, 203 [1865]. — Sachsse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 834 [1871].

[14]) Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **80**, 120 [1875]; Annales de Chim. et de Phys. [5] **6**, 100 [1875]. — Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **77**, 1192 [1873]. — Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **77**, 1191 [1873]; **78**, 148 [1874]; Annales de Chim. et de Phys. [5] **2**, 433 [1874]. — Klein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 826 [1878]. — Müntz u. Aubin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **83**, 1213 [1876]; Annales de Chim. et de Phys. [5] **10**, 553 [1876]. — Gernez, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 1360 [1891].

[15]) Großmann, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1905**, 1058; **1906**, 1024; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1625; **1907**, I, 26.

Drehungssteigerung auf. Die molekulare Verbrennungswärme[1]) ist 728,2 Cal.; die molekulare Bildungswärme[1]) ist 318,5 Cal., die spezifische Wärme[2]) ist 0,328. Beim Erwärmen (280°) verwandelt sich der Mannit z. T. in Mannitan $C_6H_{12}O_5$ [3]). — Oxydation: Platinschwarz bildet Mannitsäure und ein Gemisch aus Mannose und Lävulose[4]). Geringe Oxydationen mit $KMnO_4$, HNO_3, H_2O_2 + Ferrosulfat bewirken die gleichen Bildungen[5]). Konz. HNO_3 [6]) gibt Glykolsäure, Oxalsäure, Weinsäure und d-Zuckersäure. Brom (bei Anwesenheit von H_2O) liefert Lävulose. Mit Ozon behandelt erhält man reduzierende Substanzen (Mannose und Fructose)[7]). — Elektrolyse: Bei der Elektrolyse in schwach saurer Lösung entstehen Ameisensäure, Oxalsäure, eine unbeständige Säure ($C_6H_8O_8$?), Paraldehyd, vielleicht auch Mannose[8]). — Reduktion: Na-Amalgam wirkt nicht ein. JH bei Anwesenheit von rotem Phosphor liefert sekundäres Hexyljodid $C_6H_{13}J$ (Siedep. 167,5°)[9]). Durch Einwirkung von H_3PO_4 auf Mannit entsteht Mannidphosphorsäuremonoester $2\,O:P(OH)_2 \cdot O = C_6H_9O_3 + H_2O$, eine farblose, gummiartige Masse. Wirkt H_3PO_3 auf Mannit ein, so erhält man den Mannitphosphorigsäurediester $C_6H_{14}O_{10}P_2 \cdot Ca$, ein amorphes Pulver und den Mannitphosphorigsäuremonoester $(C_6H_{10}O_6P)_2Ca$, der frisch krystallinisch, später amorph ist[10]).

Gärung und Fermente: Hefe greift nicht an, dagegen gewisse niedere Organismen: Myxoderma aceti und das Sorbosebacterium verwandeln Mannit in Lävulose[11]). Acobacter baut Mannit zu Alkohol, Milchsäure, Essigsäure ab[12]). Bact. lactis aerogenes verwandelt Mannit in 2, 3-Buthylenglycol und Acethylmethylcarbinol[13]). Bacterium formicicum erzeugt aus Mannit 1,2% Wasserstoff, 30,4% CO_2, 18,5% Alkohol, 0,7% Ameisensäure, 3,8% Essigsäure, 4,5% Milchsäure[14]). Schizomyceten geben Normalbuthyalkohol[15]); gewisse Fermente geben auch Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure[16]); auch der Buttersäuregärung kann der Mannit unterliegen.

Derivate: Mannit-disulfosäure $C_6H_{12}O_4(HSO_4)_2$. Entsteht aus Mannit und konz. H_2SO_4. Bildet keine unlöslichen Ba oder Ca-Verbindungen; mit Pb-Subacetat entsteht $C_6H_{10}O_4Pb(S_2O_8Pb) + 2\,PbO$, welches unlöslich ist[17]).

[1]) Berthelot u. Vieille, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 1284 [1886]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 455 [1887]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **47**, 867 [1887]. — Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

[2]) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [6] **27**, 138 [1892].

[3]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **47**, 297 [1856].

[4]) Gorup-Besanez, Annales de Chim. et de Phys. [3] **62**, 489 [1866]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 257 [1863]. — Dafert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 227, 479 [1884]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 821 [1887].

[5]) Iweg u. Hecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1760 [1881]. — Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1805 [1888]. — Fenton u. Jackson, Proc. Chem. Soc. **1898/99**, 240.

[6]) Carlet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **53**, 343 [1861]. — Easterfield, Journ. Chem. Soc. **59**, 306 [1891].

[7]) Harries u. Lengheld, Zeitschr. f. physiol. Chemie **51**, 373 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1546.

[8]) Renard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **17**, 289 [1878].

[9]) Wanklyn u. Erlenmeyer, Annales de Chim. et de Phys. [3] **65**, 364 [1862]; **68**, 503 [1863]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 129 [1865]. — Hecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 146 [1872]. — Uppenkamp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 55 [1875]. — Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 139 [1879]. — Le Bel u. Wassermann, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 1589 [1885]. — Combes u. Le Bel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 551 [1892].

[10]) Carré, Annales de Chim. et de Phys. [8] 5, 345 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 392.

[11]) Brown, Trans. Roy. Soc. Edinburgh **1887**, 638; Journ. Chem. Soc. **49**, 172 [1886]. — Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 716 [1897].

[12]) Stocklasa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 22 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1036.

[13]) Harden u. Walpole, Proc. Roy. Soc. **77**, Ser. B, 399 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1561.

[14]) Omelianski, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **11**, 177 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 685.

[15]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 276 [1877]; **11**, 42 [1878]; **15**, 867 [1882]; **16**, 844 [1883].

[16]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 451 [1897]. — Frankland u. Fox, Chem. News **60**, 187 [1888]. — Frankland u. Lumsden, Journ. Chem. Soc. **61**, 423 [1892]. — Frankland u. Frew, Journ. Chem. Soc. **61**, 254 [1892].

[17]) Favre, Annales de Chim. et de Phys. [3] **11**, 71.

Mannit-trisulfosäure $C_6H_{11}O_3(HSO_4)_3$. Sehr unbeständig. Die Metallsalze sind amorph, löslich und durch kochendes Wasser zersetzlich[1]).

Mannit-tetrasulfosäure $C_6H_{10}O_2 \cdot (HSO_4)_4$. Entsteht bei der plötzlichen Umbildung aus der Hexasulfosäure in der Kälte[2]). Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +9°$. Die Metallsalze sind amorph.

Mannit-hexasulfosäure $C_6H_8(HSO_4)_6$. Entsteht aus Mannit und Sulfurylchlorid[2]). Flüssigkeit. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +24-25°$. Unbeständig. Die wässerige Lösung spaltet sich in H_2SO_4 und die Tetrasulfosäure. Die Salze sind amorph und wasserlöslich.

Mannit-pentanitrat $C_6H_8(OH)(NO_3)_5$. Lange Nadeln. Schmelzp. 77—79°. Wenig löslich in H_2O. Sehr löslich in Alkohol, Äther. Die Drehung ist rechts. Es ist explosiv[3]).

Mannit-hexanitrat $C_6H_8(NO_3)_6$ = **Nitromannit.** Bildet sich beim Hinzufügen von H_2SO_4 zu einer Lösung von Mannit in rauchender HNO_3 (niedrige Temperatur). Nach einer Stunde wird abfiltriert, gewaschen, aus Alkohol umkrystallisiert[4]). Nadeln. Schmelzp. 108°[5]), 112 bis 113°[4]), unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol, Äther. Die Drehung[6]) beträgt $[\alpha]_D = +40-42°$. Explosiv[7]). In alkoholischer Lösung wird es durch Metalle (Zink, Eisen, Kupfer) unter NH_3-Bildung zersetzt[8]). In ätherischer Lösung gibt Nitromannit mit NH_3-Gas Mannitantetramin $C_6H_8O(NH_2)_4$ [3]).

Dichlor-mannit $C_6H_8(OH)_4Cl_2$. Entsteht aus Mannit und konz. HCl bei 100°[9]). Klinorhombische Krystalle. Schmelzp. 174° (Zersetzung). Löslich in Wasser, warmem Alkohol, unlöslich in Äther. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -3{,}75°$. Beim Erhitzen mit H_2O tritt bald Zersetzung ein.

Dichlor-tetranitromannit $C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$. Bildet sich bei der Nitrierung des Dichlor-Mannits[9]). Feine Nadeln. Schmelzp. 145°. Unlöslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol, Essigsäure. Die Drehung ist leicht rechts.

Hexachlor-mannit $C_6H_8Cl_6$. Bildet sich aus Mannit, Phosphortrichlorid und wenig Phosphoroxychlorid[10]). Schmelzp. 137,5°. Siedep. 180—185° (30 mm Druck). Unlöslich in H_2O, Alkali, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Benzin, Chloroform, Ligroin. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +18{,}3°$.

Dibrom-mannit $C_6H_8(OH)_4Br_2$. Entsteht beim Erwärmen von Mannit und konz. HBr (100°)[5]). Krystalle. Schmelzp. 178° (Zersetzung). Unlöslich in kaltem H_2O, Alkohol, Äther, löslich in warmem Wasser, Bromwasserstoffsäure.

Dibrom-tetranitromannit $C_6H_8Br_2(NO_3)_4$. Darstellung s. bei Dichlor-Tetranitromannit[5]). Feine Nadeln. Schmelzp. 148°. Die Drehung ist rechts.

Diformyl-mannit $C_6H_8(OH)_4(CHO_2)_3$. Bildet sich beim Erwärmen von Mannit mit krystallisierter Oxalsäure bei 110°[11]). Krystalle, löslich in Alkohol, wobei die Verbindung jedoch zerfällt; ebenso mit Alkalien.

Hexaacetyl-mannit $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. Entsteht aus Mannit und Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Spur Chlorzink; man kocht auf und fällt durch Wasser

[1]) Knopp u. Schnedermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 134 [1844].
[2]) Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 1 [1878]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **34**, 502 [1880].
[3]) Tichanowitsch, Jahrb. d. Chemie **1864**, 582.
[4]) Domonte u. Menard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **24**, 390 [1848]. — Sobrero, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **25**, 121 [1848]. — Sokolow, Bulletin de la Soc. chim. [2] **38**, 138 [1882]. — Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 59.
[5]) Bouchardat, Annales de Chim. et de Phys. [5] **6**, 100 [1875].
[6]) Müntz u. Aubin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **83**, 1213 [1876]; Annales de Chim. et de Phys. [5] **10**, 553 [1876]. — Krusemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1465 [1876].
[7]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 314 [1885]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 556 [1885].
[8]) Knop, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 347 [1850].
[9]) Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **76**, 1550 [1873]; Annales de Chim. et de Phys. [5] **6**, 100 [1875]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **19**, 199 [1873]. — Fauconnier, Bulletin de la Soc. chim. [2] **41**, 121 [1884]. — Ssiwoloboff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 282 [1884]; **19**, 297 [1886]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 368 [1886].
[10]) Mourgues, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 111 [1890].
[11]) Knop, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 347 [1850].

aus[1]). Orthorhombische Krystalle. Schmelzp. 119—120°. Unlöslich in H_2O, löslich in warmem Alkohol, Essigsäure. Sublimierbar (200°). Die Drehung ist $[\alpha]_D = +18°$.

Pentabenzoyl-mannit $C_{41}H_{34}O_{11} = C_6H_8(OH)(C_7H_5O_2)_5$. Bildet sich aus Mannit (3 g in 15 ccm H_2O), Benzoylchlorid (20 g) und Soda. Man erhält diese Verbindung durch Ausäthern der wässerigen Lösung[2]). Nicht krystallisierbar. Schmelzp. zwischen 70—80°.

Hexabenzoyl-mannit $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. Entsteht durch zweimaliges Benzoylieren. Umkrystallisieren aus Alkohol[2]) [3]). Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp. 149°.

Mannit-pentaphenylurethan $C_{41}H_{39}O_6N_5 = C_6H_8(OH) \cdot (CONHC_6H_5)_5$. Bildet sich durch Erwärmen von Mannit und Phenylcyanat (6 Mol.) auf dem Sandbad[4]). Weißes, krystallinisches Pulver. Schmelzp. 260° (Gasentwicklung). Wenig löslich in Lösungsmitteln.

Mannit-hexaphenylurethan $C_{48}H_{44}O_{12}N_6 = C_6H_8O_6(CONHC_6H_5)_6$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp. gegen 303°. Unlöslich in allen Lösungsmitteln[5]).

Mannit-triformyl-acetal $C_9H_{14}O_6 = C_6H_8O_6(CH_2)_3$. Bildet sich durch Erwärmen von Mannit, Formaldehyd und konz. HCl. Beim Abkühlen tritt schon z. T. Zersetzung ein[6]). Nadeln. Schmelzp. 227°. Wenig löslich in H_2O, Alkohol, Äther, löslicher in Chloroform. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -104°$. Säuren bewirken nur schwer Hydrolyse.

Mannit-triacetyl-acetal $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_8O_6(C_2H_4)_3$. Bildet sich beim Erwärmen von Mannit, Acetaldehyd und HCl (resp. H_2SO_4)[7]). Lange Nadeln. Schmelzp. 174°. Sublimierbar (80°). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, Äther, Benzin, Chloroform. Mit verdünnten Säuren tritt Spaltung in die Komponenten ein.

Mannit-trivaleryl-acetal $C_{21}H_{38}O_6 = C_6H_8O_6(C_5H_{10})_3$. Bildet sich aus Mannit, Valeraldehyd und HCl[8]). Nadeln. Schmelzp. 91°. Mit H_2SO_4 tritt Zerlegung in die Komponenten ein.

Mannit-tribenzoyl-acetal $C_{27}H_{36}O_6 = C_6H_8O_6(C_7H_6)_3$. Bildet sich aus Mannit, Benzaldehyd und 50proz. H_2SO_4 oder HCl[9]) [10]). Feine Nadeln. Schmelzp. 207°[9]); 218—222°[4]). Unlöslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol, mehr löslich in kochendem Benzin, Chloroform, CH_3—COOH. Alkalien wirken nicht ein, Säuren zerlegen in die Komponenten.

Triaceton-mannit $C_{15}H_{24}O_6 = C_6H_8O_6(C_3H_6)_3$. Entsteht aus Mannit und trockenem Aceton, das 1% HCl-Gas enthält. Nach 24 Stunden muß man mit $PbCO_3$ neutralisieren, eindampfen; die abgeschiedenen Krystalle werden in Alkohol gelöst und durch H_2O ausgefällt[11]). Kleine, farblose Prismen. Schmelzp. 68—70°. Sehr wenig löslich in H_2O, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +12{,}5°$ (Alkohol, 20°). Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung flüchtig. Mit HCl tritt Hydrolyse ein. Geschmack bitter.

Na-Verbindungen des Mannit. Es sind folgende Verbindungen bekannt[12]): $\mathbf{C_6H_{13}O_6Na}$; $\mathbf{C_6H_{13}O_6Na + 4\,C_2H_5OH}$; $\mathbf{C_6H_{13}O_6Na + C_2H_5ONa}$. Sie entstehen beim Ausfällen der Lösungen von Mannit mit Alkali durch Alkohol.

Verbindungen mit Ca, Sr, Ba. Es sind folgende bekannt[13]): $\mathbf{C_6H_{14}O_6, CaO}$; $\mathbf{C_6H_{14}O_6 \cdot CaO + 2\,H_2O}$; $\mathbf{(C_6H_{14}O_6)_2CaO}$; $\mathbf{C_6H_{14}O_6, 3\,CaO}$; $\mathbf{(C_6H_{14}O_6)_4\,3\,CaO}$; $\mathbf{(C_6H_{14}O_6)_2SrO}$;

---

1) Schützenberger, Annales de Chim. et de Phys. [4] **21**, 235 [1870]. — Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **76**, 1550 [1873]; Annales de Chim. et de Phys. [5] **6**, 100 [1875]. — Grange, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **68**, 1326 [1869]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **12**, 104 [1869]. — Franchimont, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2059 [1882].

2) Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 389 [1889].

3) Panormoff, Journ. d. russ. physikal. chem. Gesellschaft **24**, 375 [1891].

4) Tessmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 968 [1885].

5) Maquenne u. Goodwin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 633 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1068.

6) Schulz u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1892 [1894]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **289**, 20 [1896].

7) Meunier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 408 [1889]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 412 [1891].

8) Meunier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1732 [1888].

9) Meunier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1425, 1732 [1888]; **107**, 910 [1888]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 412 [1891].

10) Fischer u. Fay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1975 [1895].

11) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1167 [1895].

12) De Forgrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 226 [1892]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 236 [1892].

13) Uraldini, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **45**, 1016 [1857]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **57**, 213 [1859]. — Hirzel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 50 [1864].

$(C_6H_{14}O_6)_2SrO + 8 H_2O$; $(C_6H_{14}O_6)_4SrO$. $C_6H_{14}O_6 \cdot 2 BaO$; $C_6H_{14}O_6 \cdot 2 BaO + 5 H_2O$; $(C_6H_{14}O_6)_2BaO$. Sie entstehen beim Ausfällen der Lösungen des Mannit mit dem betreffenden Erdalkali durch Alkohol.

Pb-Verbindungen: $C_6H_{10}O_6Pb_2$. Bildet sich aus Mannit und ammoniakalischem Bleiacetat[1][2]).

$C_6H_8O_6Pb_4(NO_3)_2 + 2 H_2O$. Entsteht aus Mannit und Bleinitrat bei Anwesenheit von Ammoniak bei 80°[2]). Krystallinisch. Explosiv. Wird durch Wasser langsam zersetzt, wobei Mannit zurückgebildet wird.

Mannit und flüssiger Ammoniak $C_6H_{14}O_6 + NH_3$. Man erhält eine krystallinische Verbindung, die unter 0° beständig ist[3]).

Wismut-Verbindung $C_6H_{14}O_6 \cdot 2 Bi(HO_3)_2$. Bildet sich aus Mannit-Wismutnitratlösung beim Ausfällen mit viel Aceton. Harte, krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser; mit H_2S tritt eine schwarzbraune Färbung, mit KJ Bildung von rotgelbem Oxyjodid ein[4]).

Mannit und H_2O_2 $C_6H_8(OH)_6 + H_2O_2$. Mit Wasserstoffsuperoxyd erhält man eine Anlagerungsverbindung. Sie entsteht aus Mannit, der mit der 1½fachen Menge H_2O_2 (30 proz.) auf dem Wasserbade eingeengt wird. Amorph, recht beständig[5]).

l-Mannit.

Mol.-Gewicht 182.

Zusammensetzung: 39,56% C, 7,69% H, 52,75% O.

$$C_6H_{14}O_6.$$

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Vorkommen: Im Gegensatz zum d-Mannit ist l-Mannit bis jetzt in der Natur nicht aufgefunden worden.

Darstellung: Entsteht durch ungefähr 12 Stunden lange Reduktion von l-Mannose mit Na-Amalgam in leicht saurer Lösung[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. Schmelzp. 166°. Sehr löslich in H_2O, weniger löslich in Alkohol, leicht in heißem Methylalkohol. Geschmack leicht zuckerig. Drehung stark rechts (Boraxzusatz).

d, l-Mannit.

Mol.-Gewicht 182.

Zusammensetzung: 39,56% C, 7,69% H, 52,75% O.

$$C_6H_{14}O_6.$$

Vorkommen: Auch der inaktive Mannit wird in der Natur nicht gefunden.

Darstellung: Wurde zuerst bei der Oxydation der α-Acrose (d, l-Fructose) gefunden; später wurde er aus d, l-Mannose durch Reduktion mit Na-Amalgam dargestellt[7]).

1) Favre, Annales de Chim. et de Phys. [3] **11**, 71 [1847].
2) Smolka, Monatshefte f. Chemie **6**, 198 [1885].
3) Chablay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1396 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 113.
4) Vannino u. Hauser, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **28**, 210 [1901]. — Vannino u. Hartl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **74**, 142 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1109.
5) Tanatar, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 376 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 583.
6) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 370 [1890].
7) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 97 [1889]; **23**, 370 [1890].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Prismen. Schmelzp. 170° (korr.). Geschmack süß. Leicht löslich in warmen H_2O, wenig löslich in Alkohol. d, l-Mannit reduziert nicht. HNO_3 verwandelt ihn teilweise in d, l-Mannose.

Derivate: **d, l-Mannit-tribenzoylacetal.** Darstellung wie bei d-Mannit. Schmelzp. 190—192°. Mit H_2SO_4 tritt Hydrolyse[1]) ein.

d-Sorbit.

Mol.-Gewicht 182.

Zusammensetzung: 39,56% C, 7,69% H, 52,75% O.

$$C_6H_{14}O_6.$$

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Vorkommen: Wurde zuerst von Boussingault[2]) in den Beeren des Vogelbeerbaumes entdeckt; er ist dann in einer großen Zahl von Früchten[3]), besonders aus der Familie der Rosaceen, gefunden worden; so ist er u. a. enthalten in den Birnen, Äpfeln, Kirschen, Pflaumen usw. Auch der Apfelwein enthält d-Sorbit.

Bildung: d-Sorbit entsteht sowohl durch Reduktion aus Glucose wie auch aus Sorbose und Fructose[4]). Sorbose liefert bei der Reduktion neben d-Idit auch d-Sorbit[5]). Ferner kann man d-Sorbit mittels metallischen Calciums aus dem zugehörigen Zucker erhalten[6]).

Darstellung:[7]) Man konzentriert den Saft der Vogelbeeren bis auf ein Drittel, fügt dann H_2SO_4 hinzu bis zur Absättigung aller Basen, fällt die Salze durch Alkohol, filtriert, entfernt den Alkohol durch Destillation, fügt erst wenig Baryt, dann Bleisubacetat hinzu, entfernt im Filtrat das Blei durch H_2SO_4, dampft im Vakuum bis zum Sirup ein und erschöpft denselben mit Alkohol. Diese alkoholische Lösung gibt beim Verdunsten d-Sorbit. — Darstellung über das Acetal mit Benzaldehyd: Man fügt zu dem Sirup das gleiche Volumen 50proz. H_2SO_4 und etwas weniger Benzaldehyd. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag durch heiße H_2SO_4 (und etwas Benzaldehyd) zerlegt; der Benzaldehyd wird durch H_2O-Dampf, H_2SO_4 durch Baryt entfernt, Benzosäure mit Äther extrahiert. Der Rückstand krystallisiert nach dem Impfen.

Nachweis: Charakteristisch für den d-Sorbit ist das Dibenzoyl-acetal.

Physiologische Eigenschaften: Sorbit wird von den Alkoholen relativ am besten ausgenutzt. z. B. wurden von 20 g nur 1,1 g mit dem Harn wieder ausgeschieden[8]). In den Rosaceen kann Sorbit stärkebildend wirken[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, glänzende Nadeln mit 1 Mol. H_2O. Schmelzp. gegen 55°. Im Vakuum verliert er nur $^1/_2$ Mol. H_2O und hat dann den Schmelzp. 75°.

---

1) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1524 [1894].

2) Boussingault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **74**, 939 [1872]; Annales de Chim. et de Phys. [4] **26**, 376 [1872].

3) Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 354 [1889]; **109**, 676 [1889]; **114**, 486 [1892]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3216 [1892].

4) Meunier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 49 [1890]. — Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 51 [1890]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3684 [1890].

5) Bertrand, Annales de Chim. et de Phys. [8] **3**, 181 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1291.

6) Neuberg u. Marx, Biochem. Zeitschr. **3**, 539 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1322.

7) Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 147 [1889].

8) Rosenfeld, Centralbl. f. inn. Medizin **1900**, Nr. 7.

9) Treboux, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **27**, 507 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 189.

Bei 100° verliert er auch noch die andere Hälfte und schmilzt nun zwischen 104—109° [1]). Löslich in Wasser, warmem Alkohol. Im reinen Zustand ist die Drehung $[\alpha]_D^{15} = -1{,}73°$ [2]); bei Zusatz von Borax ändert sich das Drehvermögen, dann ist $[\alpha]_D^{20} = +1{,}4—1{,}5°$ [3]). Der Geschmack ist frisch, etwas süß. — Oxydation: $KMnO_4$ soll in Glucose verwandeln [2]). Brom, in Anwesenheit von H_2O, gibt bei 60° auch Glucose [4]); auch H_2O_2 und $FeSO_4$ liefern wahrscheinlich Glucose [5]). — Reduktion: JH, in Anwesenheit von rotem Phosphor, verwandelt in sekundäres Hexyljodit (Siedep. 167°) [6]).

Gärung und Fermente: Bacterium xylinum führt Sorbit in Sorbinose über [7]).

Derivate: Sorbit-nitroverbindung. Entsteht beim Nitrieren des Sorbits. Öl, unlöslich in H_2O, löslich in Äther, explosiv. Noch nicht rein dargestellt [2])

Hexaacetyl-sorbit $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. Bildet sich aus Sorbit, Essigsäureanhydrid und einer Spur Zinkchlorid [8]). Krystalle. Schmelzp. 99°. Unlöslich in H_2O, löslich in Äther, durch alkoholische KOH verseifbar.

1, 1-Diphenyl-d-sorbit

$$\begin{array}{l} \quad\;\; OH \diagdown \quad\; OH \;\; H \;\; OH \;\; OH \\ C_6H_5 - C - C - C - C - C - CH_2OH \\ C_6H_5 \diagup \qquad\; H \;\; OH \;\; H \;\; H \end{array}$$

Nädelchen, Schmelzp. 157—160°. Die Verbindung reduziert nicht. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{25} = +71{,}25°$ (Wasser), nach 24 Stunden ist die Drehung ($[\alpha]_D = +66{,}77°$ [9]).

Sorbit-triformyl-acetal $C_9H_{14}O_6 = C_6H_8O_6(CH_2)_3$. Darstellung s. bei Mannit [10]). Feine Nadeln. Schmelzp. 206°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -30°$.

Sorbit-divaleryl-acetal $C_{16}H_{30}O_6 = C_6H_{10}O_6(C_5H_{10})_2$. Entsteht aus Sorbit, Valeraldehyd und konz. HCl [11]). Krystalle. Schmelzp. 70°. Löslich in Alkohol, Äther, leicht hydrolysierbar.

Sorbit-monobenzoyl-acetal $C_{13}H_{18}O_6 = C_6H_{12}O_6(C_7H_6)$. Entsteht aus Sorbit, Benzaldehyd und ein wenig HCl. Umkrystallisieren aus Alkohol (in der Wärme) [12]). Prismatische Krystalle. Schmelzp. 172—175° (rasch erhitzt). Ziemlich löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, noch weniger in Äther. Leicht durch Säuren in die Komponenten zerleglich.

Sorbit-dibenzoyl-acetal $C_{20}H_{22}O_6 = C_6H_{10}O_6 \cdot (C_7H_6)_2$. Entsteht aus Sorbit, Benzaldehyd und HCl oder H_2SO_4 (50proz.) in leichtem Überschuß [13]). Es existieren 2 Isomere, die durch heißes Wasser trennbar sind. Das erste ist amorph. Schmelzp. gegen 200°. Löslich in der tausendfachen Menge seines Gewichtes in kochendem Wasser, aus dem es beim Erkalten in gelatinösem Zustand sich abscheidet, das zweite ist krystallinisch. Schmelzp. 163—164°. Unlöslich in H_2O, wenig löslich in heißem Alkohol, etwas besser löslich in Benzin, Chloroform, kochender Essigsäure.

Sorbit-triaceton $C_{15}H_{24}O_6 = C_6H_8O_6(C_3H_6)_3$. Entsteht, wenn Sorbit gelöst in 20 T. Aceton (das 1% HCl-Gas enthält), mit AgOH neutralisiert wird und das Filtrat [14]) konzen-

---

[1]) Hitzemann u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1048 [1889]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3216 [1892]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3684 [1890].

[2]) Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 354 [1889].

[3]) Fischer u. Stahel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2144 [1891]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3216 [1892].

[4]) Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 51 [1890].

[5]) Fenton u. Jackson, Journ. Chem. Soc. **75**, 1 [1899].

[6]) Hitzemann u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1048 [1889]. — Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 676 [1889].

[7]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 900 [1896]; Bulletin de l'Assoc. des chimistes **17**, 385 [1900]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 541 [1899]. — Seifert, Chem. Centralbl. **1897**, II, 871.

[8]) Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 676 [1889].

[9]) Paal u. Hörnstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2823 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1183.

[10]) Schulze u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1892 [1894]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **289**, 20 [1896].

[11]) Meunier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 412 [1891].

[12]) Meunier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 577 [1890]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 412 [1891].

[13]) Meunier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 148 [1889]; **110**, 577 [1890]; **111**, 49 [1890]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 412 [1891].

[14]) Speier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2531 [1895].

triert wird. Krystallmasse. Schmelzp. 45°. Siedep. 107—175° (25 mm) Druck. Geschmack bitter. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther. Kochendes Wasser zerlegt in die Komponenten.

Sorbit-Wismutverbindung $C_6H_{14}O_6Bi(NO_3)_3$. Weiße, krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser[1]).

l-Sorbit.

Mol.-Gewicht 182.

Zusammensetzung: 39,56% C, 7,69% H, 52,75% O.

$C_6H_{14}O_6$.

```
       CH2OH
         |
   OH — C — H
         |
    H — C — OH
         |
   OH — C — H
         |
   OH — C — H
         |
       CH2OH
```

Vorkommen: l-Sorbit kommt im Gegensatz zu der d-Komponente in der Natur nicht vor.

Darstellung: l-Sorbit entsteht durch Reduktion der l-Gulose und Darstellung des Dibenzoylacetals mit nachheriger Zerlegung durch verdünnte Säuren[2]). Auch bei der Reduktion der l-Sorbinose mittels Na-Amalgam entsteht neben l-Idit auch l-Sorbit.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwer krystallisierbar. Feine Nadeln mit $1/2$ Mol. H_2O (über H_2SO_4 getrocknet). Schmelzp. gegen 75°. Das Drehungsvermögen ist beinahe identisch mit dem des d-Sorbit, nur umgekehrt.

Derivate: l-Sorbit-dibenzoyl-acetal $C_{20}H_{22}O_6 = C_6H_{10}O_6(C_7H_6)_2$. Entsteht aus den Komponenten bei Anwesenheit von H_2SO_4 [2]). Krystalle. Schmelzp. 160°. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -28°$.

l-Sorbit-tribenzalacetal. Krystalle.

l-Sorbit-triformal. Krystalle. Schmelzp. 203°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = + 30°$ (c = 0,4, Methylalkohol).

d-Talit.

Mol.-Gewicht 182.

Zusammensetzung: 39,56% C, 7,69% H, 52,75% O.

$C_6H_{14}O_6$.

```
       CH2OH
         |
   OH — C — H
         |
   OH — C — H
         |
   OH — C — H
         |
    H — C — OH
         |
       CH2OH
```

Vorkommen: d-Talit kommt in der Natur nicht vor.

Darstellung: 1. d-Talit erhält man durch Reduktion einer kalten Lösung von d-Talonsäurelacton mit Na-Amalgam, bei leicht saurer Reaktion. Wenn Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert wird, neutralisiert man mit verdünnter H_2SO_4, dampft bis zur Krystallisation des Na_2SO_4 und fügt einen großen Überschuß Alkohol hinzu. Die alkoholische Lösung wird bis zum Sirup eingedampft und dieser Prozeß noch einmal wiederholt[3]). 2. d-Galactonsäure wird 3 Stunden mit Pyridin auf 130° erhitzt; die so erhaltenen Pyridinsalze werden in Calciumsalze verwandelt. Das zuerst ausfallende Ca-Galactonat wird abfiltriert, die sirupöse

[1]) Vanninou. Hartl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **74**, 142 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1109.

[2]) Fischer u. Stahel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 528, 2144 [1891].

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1524 [1894].

Mutterlauge wird in der Hitze mit Oxalsäure gefällt. Die Säure wird in das Lacton verwandelt und dieses unterhalb 0° reduziert[1]). Zuerst wird der Talit als Benzacetal abgeschieden; der isolierte freie Talit wird mit abs. Alkohol ausgekocht. Die aus mehrfachen Auskochen erhaltenen alkoholischen Lösungen ergeben beim Verdunsten Krystalle[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Schmelzp. 86°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, wenig löslich in Äther. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{15} = + 3,05°$ (Wasser, 10 proz. Lösung)[1]), mit Boraxzusatz Umkehrung des Drehvermögens. In Ammoniummolybdatlösung ist das Drehungsvermögen stark gesteigert ($[\alpha]_D = +60°$)[2]).

Derivate: d-Talit-tribenzoylacetal $C_{27}H_{26}O_6 = C_6H_8O_6(C_7H_6)_3$. Entsteht aus d-Talit und Benzaldehyd bei Anwesenheit 50 proz. H_2SO_4. Feine, farblose Nadeln. Schmelzp. 210° (korr.). Schmelzp. 206°[1]). Unlöslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol[3]).

d, l-Talit.

Mol.-Gewicht 182.

Zusammensetzung: 39,56% C, 7,69% H, 52,75% O

$$C_6H_{14}O_6.$$

Darstellung: Zuerst oxydiert man Dulcit (in 5 proz. Lösung) mit PbO_2 und HCl in der Kälte, fällt das Pb mit H_2SO_4 und neutralisiert mit Na_2CO_3; die so erhaltene Lösung wird dann mit Na-Amalgam reduziert. Der Talit wird über das Tribenzal-acetal dargestellt, das dann mit verdünnter H_2SO_4 zerlegt wird[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup, der langsam in Nadeln krystallisiert. Schmelzp. 66—67°. Geschmack süß. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Derivate: d, l-Talit-tribenzal-acetal. Darstellung s. bei Mannit. Feine, weiße Nadeln. Schmelzp. 210°. Fast unlöslich in H_2O, Äther, leicht löslich in Alkohol. Durch Säuren wird es hydrolysiert[3]).

Sorbierit.

$$C_6H_{14}O_6.$$

Dieser von Vincent u. Meunier[4]) entdeckte und für einen Octit gehaltene Alkohol ist nach Bertrand[5]) ein neuer Hexit. Er reichert sich im Auszuge von Rosaceen nach Ablauf der natürlichen Sorbosegährung an. Er bildet harte transparente Kristalle. $[\alpha]_D = -3,53°$. **Hexaacetat** Schmelzp. 121,5°; **Dibenzalacetal** Schmelzp. ca. 190°, löslich in Alkohol. **Tribenzalacetal** Schmelzp. ca. 249°, unlöslich in Alkohol.

Heptite.

α-Rhamnohexit.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 42,86% C, 8,16% H, 48,98% O.

$$C_7H_{16}O_6.$$

```
   CH2OH
   |
OHCH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
OHCH
   |
   CHOH
   |
   CH3
```

[1]) Bertrand u. Bruneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 482 [1908]; Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 495 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1529.

[2]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 151 [1899].

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1524 [1894].

[4]) Vincent u. Meunier, Compt. rend. **127**, 760, 1898.

[5]) Bertrand, Compt. rend. **139**, 802, 1904; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1605.

Vorkommen: Die Heptite kommen in der Natur nicht vor.

Darstellung: Entsteht durch Reduktion der α-Rhamnohexose resp. des Lactons der d-Rhamnohexonsäure mit Na-Amalgam[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine farblose Prismen. Schmelzp. 173°. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +14°$. Reduziert nicht.

α-Galaheptit.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 42,86% C, 8,16% H, 48,98% O.

$C_7H_{16}O_7$.

```
  CH2OH
  |
  CH · OH
  |
 HCOH
  |
OHCH
  |
OHCH
  |
 HCOH
  |
  CH2OH
```

Darstellung: Entsteht bei der Reduktion der α-Galaheptose[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln. Schmelzp. 187—188°. Geschmack süß. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -4° 35'$.

α-Glucoheptit.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 42,86% C, 8,16% H, 48,98% O.

$C_7H_{16}O_7$.

```
  CH2OH
  |
 HCOH
  |
 HCOH
  |
OHCH
  |
 HCOH
  |
 HCOH
  |
  CH2OH
```

Darstellung: Entsteht bei der langdauernden Reduktion von α-Glucoheptose mit Na-Amalgam[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 127—128°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. Drehung ist nicht vorhanden. Die Bildungswärme beträgt 370,9 Cal.[3]) [4]). Die Verbrennungswärme für 1 g Mol. bei konst. Druck 840,8 Cal.

Derivate: Heptacetyl-Glucoheptit $C_{21}H_{30}O_{14} = C_7H_9(C_2H_3O_2)_7$. Entsteht aus Glucoheptit und Essigsäureanhydrid (mit etwas $ZnCl_2$). Krystalle (aus Wasser). Schmelzp. 113—115°[3]).

Glucoheptit-monobenzal-acetal $C_{14}H_{20}O_7 = C_7H_{14}O_7(C_7H_6)$. Existiert in 2 Formen[5]). a) Die instabile Form: Entsteht aus Glucoheptit, Benzaldehyd und H_2SO_4 im Dunkeln. Umkrystallisieren aus Wasser bei 50° und darauffolgendes Waschen mit alkalischem H_2O und Äther. Schmelzp. 155—156°. Löslich in 4 T. kochenden Wassers. In der Wärme oder am

---

[1]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3102, 3827 [1890].

[2]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 139 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3198 [1894].

[3]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892].

[4]) Fogh, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 920 [1892].

[5]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1524 [1894]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892].

Licht verwandelt es sich in die stabile Form. b) Die stabile Form: Entsteht bei der gewöhnlichen Darstellung, besonders auch mit HCl anstatt mit H_2SO_4. Schmelzp. 214°. Blätterartige Nadeln (Alkohol). Säuren spalten die Verbindung in die Komponenten.

Triaceton-glucoheptit $C_{16}H_{28}O_7 = C_7H_{10}O_7(C_3H_6)_3$. Bildet sich aus Glucoheptit, Aceton in Gegenwart von konz. HCl [1]). Sirup. Geschmack bitter. Siedep. 200° (24 mm Druck), mit H_2O-Dämpfen flüchtig, in kaltem H_2O leichter löslich als in warmem. Säuren spalten es in die Komponenten.

β-Glucoheptit.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 42,86% C, 8,16% H, 48,98% O.

$C_7H_{16}O_7$.

```
   CH2OH
    |
 OHCH
    |
  HCOH
    |
 OHCH
    |
  HCOH
    |
  HCH
    |
   CH2OH
```

Darstellung: [2]) Entsteht bei der Reduktion des β-Glucoheptonsäurelactones mit Na-Amalgam (2,5 proz.) bei —2° in schwach saurer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: [2]) Sternförmige, harte, nicht hygroskopische Tafeln. Schmelzp. 130—131°. Leicht löslich in Wasser. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D$ = ca. + 48 Minuten. Bei Boraxzusatz findet Umkehrung der Drehungsrichtung statt.

Derivate: **β-Glucoheptitheptaacetal** [2]) $C_{21}H_{30}O_{14} = C_7H_9(C_2H_3O_2)_7$. Entsteht aus dem Heptit und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$. Halbflüssiges Harz. Löslich in Alkohol, Äther, wenig löslich in Chloroform und Wasser. Die Drehung ist $[\alpha]_D = + 34{,}8°$ (Alkohol, 10 proz. Lösung).

β-Glucoheptitheptabenzoal [2]) $C_{21}H_{65}O_{14} = C_7H_9(C_7H_8O_2)_7$. Entsteht aus dem Heptit und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Prismen. Schmelzp. 182°, Wenig löslich in Alkohol, Äther, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol.

β-Glucoheptittribenzacetal [2]) $C_{28}H_{28}O_7 = C_7H_{10}O_7(C_7H_6)_3$. Entsteht aus dem Heptit und Benzaldehyd durch alkoholische HCl. Nadeln. Schmelzp. 230°.

β-Glucoheptitformacetal [2]). Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

d-Mannoheptit (Perseit.)

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 42,86% C, 8,16% H, 48,98% O.

$C_7H_{16}O_7$.

```
   CH2OH
   |
   CH · OH
   |
 OHCH
   |
 OHCH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
   CH2OH
```

[1]) Speier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 28, 2531 [1895].

[2]) Philippe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 147, 1481 [1908]; Chem. Centralbl. 1909, I, 516.

Vorkommen: Mannoheptit wurde 1831[1]) in den Früchten von Laurus persea durch Avequin entdeckt.

Bildung: Entsteht durch Reduktion des d-Mannoheptonsäurelactons in schwach-saurer Lösung[2]).

Darstellung: Die Kerne von Persea gratissima werden nach der Zerkleinerung bei 60° mit H_2O erschöpft, und nach dem Behandeln mit Bleiacetat und H_2SO_4 wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke eingeengt und durch Methylalkohol der Perseit ausgefällt. Umkrystallisieren aus H_2O unter Zusatz von etwas Methylalkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften:[3]) Feine Nadeln (aus 90 proz. Alkohol). Schmelzp. 188°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, unlöslich in abs. Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -1° 12'$. Borax macht ihn rechtsdrehend. — Oxydation: HNO_3 (spez. Gew. 1,14) verwandelt den Perseit bei 45° in Mannoheptose[2]). Brom gibt reduzierende Substanzen, desgleichen Chromsäure und $KMnO_4$. — Reduktion: Mit JH entstehen ein leicht destillierbares Öl, C_7H_{12}, und ein jodiertes Produkt, $C_7H_{13}J$, das wahrscheinlich aus 2 Komponenten besteht[4]).

Gärung und Fermente: Fermente wirken nicht ein. Mit Bacterium xylinum entsteht eine Ketose[5]).

Derivate: **Heptanitro-perseit** $C_7H_9(NO_3)_7$. Entsteht aus dem Komponenten in der Kälte. Umkrystallisieren aus Alkohol. Feine, zerbrechliche Nadeln. Schmelzp. 138°. Unlöslich in H_2O, löslich in kochendem Alkohol. Explosiv[6]).

Heptaacetyl-perseit $C_{21}H_{30}O_{14} = C_7H_9(C_2H_3O_2)_7$. Entsteht aus Perseit, Essigsäureanhydrid und Chlorzink[6]). Weißes Pulver. Schmelzp. 119°. Geschmack bitter, unlöslich in H_2O, löslich in kochendem Alkohol.

Heptabutyril-perseit $C_{35}H_{58}O_{14} = C_7H_9(C_4H_7O_2)_7$. Entsteht aus Perseit, Butyrylchlorid bei Anwesenheit von Zinkspänen[6]). Öl, leicht buttersäureartiger Geruch, unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol, Äther. Leicht flüchtig. Durch Säuren oder Alkalien tritt Rückbildung der Komponenten ein.

Perseit-dibenzoyl-acetal $C_{21}H_{24}O_7 = C_7H_{12}O_7(C_7H_6)_2$. Man löst den Perseit in der kleinstmöglichen Menge kochenden Wassers, fügt einen Überschuß Alkohol hinzu, sättigt mit gasförmiger HCl und behandelt endlich mit Benzaldehyd. Feine Nadeln (mit kochendem Wasser und Alkohol gereinigt); erweicht bei 219° ohne eigentlichen Schmelzpunkt. Unlöslich in H_2O und fast unlöslich in Alkohol (selbst in der Wärme). Säuren bewirken Rückbildung der Komponenten[6])[7]). Die Drehung ist $[\alpha]_D = -60°$ (c = 0,05, Aceton)[8]).

Perseit-heptaphenylurethan $C_{56}H_{51}O_{14}N_7 = C_7H_9O_7(CONHC_6H_5)_7$. Schmelzp. gegen 297°. Unlöslich in kochendem Alkohol[9]).

l-Mannoheptit.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 42,86% C, 8,16% H, 48,98% O.

$$C_7H_{16}O_7.$$

---

[1]) Avequin, Annales Chem. méd., Ph. et Toxic. **7**, 467 [1831]. — Melsens, Annales de Chim. et de Phys. [2] **72**, 109. — Müntz u. Marcano, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **99**, 38 [1884]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **3**, 279 [1884]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **107**, 583 [1888]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **19**, 5 [1890].

[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 930 [1890]. — Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2226 [1890].

[3]) Gernez, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **113**, 1031 [1891]; **114**, 480 [1892].

[4]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **107**, 583 [1888]; **108**, 101 [1889]; **114**, 918. 1066 [1892]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **19**, 5 [1890]; **28**, 270 [1893]. — Béhal, Compt rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 46 [1898].

[5]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 762 [1898].

[6]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1235 [1888]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **19**, **5** [1890].

[7]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **107**, 583 [1888].

[8]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas. **18** 151 [1899].

[9]) Maquenne u. Goodwin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 633 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1068.

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ CH \cdot OH \\ | \\ HCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ OHCH \\ | \\ OHCH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Darstellung: Entsteht aus l-Mannoheptose durch Reduktion mit Na-Amalgam[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gleicht ganz dem Perseit (s. dieses). Schmelzp. 187—188°. Die Drehung ist schwach rechts.

d, l-Mannoheptit.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 42,86% C, 8,16% H, 48,98% O.

$$C_7H_{16}O_7.$$

Darstellung: Entsteht aus gleichen Teilen der d- und der l-Verbindung oder durch Reduktion der d, l-Mannoheptose.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tafeln. Schmelzp. 203°[1]).

Volemit.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 42,86% C, 8,16% H, 48,98% O.

$$C_7H_{16}O_7.$$

Vorkommen: Ist in Lactarius volemus (Hutpilz)[2]) und in den Wurzeln zahlreicher Primulaceen vorhanden[3]).

Darstellung: Volemit stellt man aus dem Alkoholextrakt des trocknen Pilzes dar[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln. Schmelzp. 151—153° (korr.). Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +1° 92'$ resp. $[\alpha]_D = +2,65°$[3]). Oxydation mit Brom oder HNO_3 ergibt den Zucker Volemose. Volemit reduziert nicht und gibt keine Verbindung mit Phenylhydrazin.

Gärung und Fermente: Das Sorbosebacterium verwandelt den Volemit in einen reduzierenden Zucker, wahrscheinlich einen Ketozucker, welcher das gleiche Osazon gibt wie die Volemose[4]).

Derivate: Volemitacetal. 1. Hexagonale Blättchen. Schmelzp. 119°. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Essigsäure. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +19,5°$. 2. Schmelzp. 62°.

Volemit-benzalacetal. Nadeln. Schmelzp. 90°. Die Drehung ist links. Leicht löslich in Alkohol (75 proz.).

Die Alkohole mit 8 und 9 C-Atomen kommen in der Natur nicht vor.

Alkohole mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen.

Galaoctit.

Mol.-Gewicht 242.

Zusammensetzung: 39,67% C, 7,44% H.

$$C_8H_{18}O_8.$$

[1]) Smith, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 182 [1893].

[2]) Bourquelot, Bulletin de la Soc. Mycol. de France **5**, 132 [1891]; Chem.-Ztg. **15**, 190 [1891].

[3]) Bougault u. Allard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 796 [1902].

[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1973 [1895]. — Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 762 [1898]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 347 [1898].

CH$_2$OH
|
CHOH
|
CHOH
|
HCOH
|
OHCH
|
OHCH
|
HCOH
|
CH$_2$OH

Darstellung: Entsteht aus der Galaoctose durch Reduktion mit Na-Amalgam[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Quadratische Tafeln (aus Wasser). Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 220—225° [1]). Geschmack ist nicht süß. Er reduziert nicht.

α-Glucooctit.

$C_8H_{18}O_8$.

CH$_2$OH
|
CHOH
|
HCOH
|
HCOH
|
OHCH
|
HCOH
|
HCOH
|
CH$_2$OH

Darstellung: Entsteht aus α-Glucooctose durch Reduktion mit Na-Amalgam[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 141°. Löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +2°$. Borsäure vergrößert die Drehung: $[\alpha]_D^{20} = +6°$.

Derivate: d-Glucooctit-benzalacetal.[2]). Aus dem Octit und Benzaldehyd. Nadeln. Schmelzp. 185—187°. Löslich in heißem Alkohol.

d-Mannooctit.

Mol.-Gewicht 242.

Zusammensetzung: 39,67% C, 7,44% H, 52,89% O.

$C_8H_{18}O_8$.

CH$_2$OH
|
CH · OH
|
CHOH
|
OHCH
|
OHCH
|
HCOH
|
HCOH
|
CH$_2$OH

---

[1]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 139 [1895]. — Fischer u. Passmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3198 [1894].

[2]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892].

Darstellung: Entsteht durch Reduktion der Mannooctose mit Na-Amalgam[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine mikroskopische Krystalle. Schmelzp. gegen 258°. Wenig[1]) löslich in H_2O, leicht flüchtig bei hohen Temperaturen.

Gluconoit.

Mol.-Gewicht 272.

Zusammensetzung: 39,71% C, 7,33% H, 52,96% O.

$C_9H_{20}O_9$.

```
   CH2OH
   |
   CHOH
   |
   CHOH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
 OHCH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
   CH2OH
```

Darstellung: Entsteht durch Reduktion der Gluconpremose mit Na-Amalgam[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen oder Tafeln. Schmelzp. 194°. Löslich in H_2O [2]), schwer löslich in Alkohol. Reduziert nicht.

Lactobiotit.

Mol.-Gewicht 344.

Zusammensetzung: 41,86% C, 6,98% H, 51,16% O.

$C_{12}H_{24}O_{11}$.

Darstellung:[3]) 5 g Milchzucker, die in 200 ccm Wasser gelöst sind, werden unter Durchleiten von CO_2 und unter ständigem Tourbinieren mit kleinen Mengen metallischen Calciums reduziert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, farblose Krystalle ohne scharfen Schmelzpunkt. Bei 200° tritt Bräunung ein, bei 280° ist Lactobiotit noch nicht geschmolzen. Der Geschmack ist schwach süß mit bitterem Nachgeschmack. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Durch Kochen tritt Spaltung in d-Galaktose und d-Sorbit ein.

2. Säuren der Kohlenhydrate.

Einbasische Säuren.

Säuren der C_4-Reihe.

d-Erythronsäure.

Mol.-Gewicht 136.

Zusammensetzung: 35,30% C, 5,88% H, 58,82% O.

$C_4H_8O_5$.

```
   COOH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
   CH2OH
```

[1]) Fischer u. Passmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 23, 2226 [1890].

[2]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 270, 64 [1892].

[3]) Neuberg u. Marx, Biochem. Zeitschr. 3, 539 [1907].

Bildung: d-Erythronsäure entsteht bei der Oxydation der d-Erythrose (s. d.). Ferner bildet sie sich auch bei der Oxydation der Fructose[1]), beim Kochen von d-Glucosamin mit $Ba(OH)_2$ [2]). Auch wird sie manchmal in den Zuckermelassen gefunden[3]).

Darstellung: Man stellt die d-Erythronsäure aus d-Erythrosesirup durch Oxydation mit Brom dar, verjagt den Überschuß desselben und fällt mit Bleicarbonat und Silberoxyd aus. Jetzt leitet man H_2S ein und engt bei vermindertem Druck ein. Man reinigt die Säure über das Brucinsalz, das man endlich mit $Ba(OH)_2$ zerlegt[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die Drehung ist links. Werden wässerige Lösungen eingeengt, so erhält man das Lacton $C_4H_6O_4$; dieses bildet Prismen. Schmelzp. 103°. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -73,3°$.

Derivate: d-Erythronsäurephenylhydrazid. Bildet sich beim Erwärmen der Komponenten. Prismen. Schmelzp. 128°. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +17,5°$ (c = 3,548). Leicht löslich in Wasser und Alkohol[5]).

d-erythronsaures Calcium $(C_4H_7O_5)_2Ca + 2\,H_2O$ [4]) resp. $+ 4\,H_2O$ [6]). Seine Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +8,2°$ (c = 9,032). Weiße Krystalle. — **Basisches Kalksalz** $C_4H_6CaO_5$, entsteht aus dem vorigen durch Kochen mit Kalkwasser. — **d-erythronsaures Barium** $(C_4H_7O_5)_2Ba + 2\,H_2O$ [7]). **Basisches Bariumsalz** $C_4H_6BaO_5 + 2\,H_2O$, entsteht aus dem vorigen durch Kochen mit Bariumhydroxyd. — **Bleisalz** $C_4H_6PbO_5$. — Ferner sind erhalten ein **Silber-**, ein **Kupfer-**, ein **Cadmium-**, ein **Zinksalz.** Alle sind amorph. **Brucinsalz** $C_4H_8O_5 \cdot C_{23}H_{26}N_2O_4$. Gelbe Prismen. Schmelzp. 215° (Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig löslich in abs. Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton, Chloroform. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -23,5°$. **Strychninsalz** gleicht dem vorigen.

l-Erythronsäure.

Mol.-Gewicht 136.

Zusammensetzung: 35,30% C, 5,88% H, 58,82% O.

$C_4H_8O_5$.

```
   COOH
    |
OHCH
    |
OHCH
    |
   CH2OH
```

Darstellung: [8]) [9]) l-Erythronsäure wird aus der l-Erythrose durch Oxydation mittels Brom gewonnen. Ferner entsteht sie aus l-Arabinose durch Einwirken von $Cu(OH)_2$ und Ätznatron[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, der starke Rechtsdrehung zeigt. Mit Wasser eingedampft erhält man das Lacton $C_4H_6O_4$. Dieses bildet farblose Prismen. Schmelzp. 104°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +71,74°$ (c = 2,78°). Beim Glühen mit NH_3 und Zinkstaub zeigt sie deutliche Pyrolreaktion[10]). Bei der Elektrolyse entsteht eine die Fehlingsche Lösung in der Kälte reduzierende Substanz; l-Glycerinaldehyd wurde jedoch nicht isoliert, ferner tritt Oxyerythronsäure auf. Auch bei der Behandlung mit H_2O_2 und Ferrisubacetat wurde l-Glycerinaldehyd nicht rein erhalten[9]).

Derivate: l-Erythronsäurephenylhydrazid $C_{10}H_{14}O_4N_2$ [5]). Bildet sich beim Erwärmen der Komponenten. Blättchen. Schmelzp. 127—128°.

l-erythronsaures Brucin $C_4H_8O_5 \cdot C_{23}H_{26}N_2O_4$. Prismen. Schmelzp. 212° (Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Weingeist, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform.

---

[1]) Börnstein u. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3353 [1885]. — Meußer, Diss. 1901.

[2]) Orgler u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 407 [1903].

[3]) Lippmann, Die deutsche Zuckerindustrie **11**, 523.

[4]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3672 [1899].

[5]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 239.

[6]) Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 339 [1887].

[7]) Herzfeld u. Börnstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3353 [1885]. — Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3672 [1899].

[8]) Ruff u. Meußer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1366 [1901].

[9]) Neuberg u. Hirschberg, Biochem. Zeitschr. **27**, 327 [1910].

[10]) Neuberg, Festschrift für Salkowski. 1904, S. 271; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1436.

Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -28{,}4°$ (c = 4,07). — l-erythronsaures Barium $(C_4H_7O_5)_2Ba + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser, aus dem es durch Alkohol gefällt wird [1]).

d, l-Erythronsäure.

Mol.-Gewicht 136.

Zusammensetzung: 35,30% C, 5,88% H, 58,87% O.

$$C_4H_8O_5.$$

Bildung: d, l-Erythronsäure bildet sich bei der Oxydation der d, l-Erythrose.

Darstellung: 20 g Erythrit werden mit 25 ccm HNO_3 (D = 1,2) 28 Stunden bei 48° erwärmt, dann mit H_2O verdünnt, im vacuo destilliert. Durch Kochen mit $CaCO_3$ wird die gebildete Oxalsäure entfernt. Das Ca-Salz wird durch Umkrystallisieren gereinigt [2]) [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das **Lacton** $C_4H_6O_4$ entsteht aus einer alkoholischen Lösung der Komponenten durch Versetzen mit Äther. Schmelzp. 92—95°. Monosymmetrische Prismen [4]). Aus d, l-Erythronsäure entsteht durch Elektrolyse etwas d, l-Glycerinaldehyd [5]).

Derivate: d, l-Erythronsäurephenylhydrazid $C_{10}H_8O_4N_2$ [4]). Tafeln. Schmelzp. 151°.

Dibenzoyl-d-l-erythronsäurelacton $C_{18}H_{14}O_6$ [4]). Entsteht aus dem Lacton mit Benzoylchlorid bei 100°. Krystalle (aus Äther). Schmelzp. 118°.

l-Threonsäure.

Mol.-Gewicht 136.

Zusammensetzung: 35,30% C, 5,88% H, 58,82% O.

$$C_4H_8O_5.$$

```
       COOH
        |
  OH — C — H
        |
   H — C — OH
        |
       CH2OH
```

Darstellung: l-Threonsäure entsteht bei der Oxydation der l-Threose [6]). Ferner bildet sie sich bei der Behandlung der l-Arabinose mit $Cu(OH)_2$ und Ätznatron [4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln. Schmelzp. 200°. Wenig löslich in heißem Alkohol [4]).

Derivate: l-Threonsäurephenylhydrazid $C_{10}H_{14}N_4O_4$. Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 158°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -26{,}88°$ (4,75%, Wasser) [4]).

Säuren der C_5-Reihe.

Methyl-tetronsäure.

Mol.-Gewicht 150.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_5H_{10}O_5.$$

```
      OH  H
COOH — C — C — CH · OH · CH3
      H  OH
```

Darstellung: Entsteht durch Oxydation der Methyl-tetrose mittels Brom [7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: [7]) Aus wässerigen Lösungen erhält man fast stets das **Lacton** $C_5H_8O_4$. Dieses bildet Nadeln. Schmelzp. 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, wenig löslich in Aceton, Chloroform, Benzol. Die konstante Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -47{,}5°$.

---

[1]) Neuberg u. Hirschberg, Biochem. Zeitschr. **27**, 333 [1910].
[2]) Morrel u. Crofts, Journ. Chem. Soc. **81**, I, 674 [1902].
[3]) Neuberg u. Scott, Biochem. Zeitschr. **24**, 166 [1910].
[4]) Ruff u. Meußer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1365 [1901]. — Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214 [1907].
[5]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **7**, 527 [1908].
[6]) Ruff u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1370 [1901].
[7]) Ruff u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2365 [1902].

Derivats: **Ca-Salz** $(C_5H_9O_5)_2 \cdot Ca$, amorph. — **Ba-Salz** $(C_5H_9O_5)_2Ba$, amorph. — **Cd-Salz** $(C_5H_9O_5)_2$ Cd amorph. — **Brucin-Salz** $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_5H_{10}O_5 + H_2O$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 150° (rasch erhitzt). Leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Chloroform, abs. Alkohol. Ferner sind als gut krystallisierende Derivate das **Strychnin-**, **Morphin-** und **Cinchoninsalz** bekannt.

Methyltetronsäure-phenylhydrazid $C_{11}H_{16}N_2O_4$. Bildet sich aus den Komponenten. Blättchen. Schmelzp. 169°. Leicht löslich in Essigester.

d-Arabonsäure.

Mol.-Gewicht 162.

Zusammensetzung: 37,04% C, 6,17% H, 56,79% O.

$$C_5H_{10}O_6.$$

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ OHCH \\ | \\ HCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Darstellung: Man stellt d-Arabonsäure dar durch Oxydation mittels Brom aus d-Arabinose bei Anwesenheit von H_2O [1]) oder aus der rohen d-Arabinosediacetamidverbindung; dieselbe wird mit starker HBr behandelt, darauf wird mit Brom oxydiert, das Brom vertrieben, mit $PbCO_3$ neutralisiert, mit H_2S zerlegt und endlich das Calciumsalz dargestellt [2]).

Physiologische Eigenschaften: Ein großer Teil der d-Arabonsäure wird verbrannt, und zwar besser als die l-Verbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup, der sich nach einiger Zeit in das Lacton $C_5H_8O_5$ verwandelt. Letzteres krystallisiert in Nadeln (aus Aceton). Schmelzp. 98—99°. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +73,73°$ (c = 10,0865).

Derivate: [1]) **Ca-Salz** $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5\,H_2O$. Ziemlich löslich in H_2O.

d-Arabonsäure-phenylhydrazid $C_5H_9O_5 \cdot N_2H_2(C_6H_5)$ [1]). Entsteht aus den Komponenten auf dem Wasserbade. Farblose Krystalle. Schmelzp. 244°.

l-Arabonsäure.

Mol.-Gewicht 162.

Zusammensetzung: 37,04% C, 6,17% H, 56,79% O.

$$C_5H_{10}O_6.$$

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ OHCH \\ | \\ OHCH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Bildung: l-Arabonsäure entsteht durch Oxydation von l-Arabinose und Brom (s. u.), ferner entsteht sie auch bei der Oxydation mit Jod (in boraxhaltiger Lösung) [3]), und bei der Einwirkung Fehlingscher $CuSO_4$-Lösung auf l-Arabinose [4]). Endlich bildet sie sich durch Einwirkung von Bacterium xylinum auf l-Arabinose [5]); findet sich vielleicht auch unter den hydrolytischen Spaltungsprodukten der Rübenschnitzel [6]).

Darstellung: 20 g Arabinose gelöst in 100 g H_2O werden mit 48 g Brom versetzt; man schüttelt so lange, bis alles gelöst ist; nach $^1/_2$ Stunde fügt man $AgNO_3$ hinzu, filtriert, kocht

[1]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 550 [1899].
[2]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 31 [1902].
[3]) Romga, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 350.
[4]) Kjeldahl, Chem.-Ztg. **19**, 218 [1895].
[5]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 728 [1898].
[6]) Hauers u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3321 [1903].

mit $CaCO_3$ auf und engt ein. Nach 24 Stunden erhält man eine reichliche Abscheidung von arabonsaurem Ca (neben oxalsaurem Ca)[1]). Ferner erhält man l-Arabonsäure, wenn 1 T. Arabinose in 2 T. HNO_3 (spez. Gew. 1,2) gelöst und 6 Stunden auf 35° erwärmt wird. Weitere Behandlung mit $CaCO_3$ s. oben[2]). — Am einfachsten stellt man l-Arabonsäure dar, indem man 5 kg Kirschgummi 18 Stunden mit 800 g konz. H_2SO_4 und 60 l Wasser bei 100° kocht und warm mit $BaCO_3$ neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren läßt sich die Arabinoselösung direkt durch Oxydation mit Brom auf Arabonsäure verarbeiten[3]).

Physiologische Eigenschaften: Nach Eingabe von 10—20 g Natriumsalz wird ein Teil unverändert ausgeschieden, ein anderer vollkommen verbrannt. Die Ausnützung ist eine etwas schlechtere als die bei der d-Verbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure selbst ist rein nicht darzustellen, da sie sich sofort in das Lacton verwandelt. Dieses bildet kleine Krystalle. Schmelzp. 95—98°. Leicht löslich in H_2O. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -73° 9'$ (p = 9,45). Mit Pyridin auf 130° erhitzt verwandelt sich l-Arabonsäure teilweise in Ribonsäure[3]). Auf 150° erhitzt verwandelt sich l-Arabonsäure zu Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$ [4]). Mit $KHSO_4$ erwärmt, liefert Arabonsäure ein Gemisch von Brenz- und Isobrenzschleimsäure[5]). Durch Elektrolyse entsteht aus l-Arabonsäure l-Erythrose[6]).

Derivate: Ca-Salz $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5 H_2O$. Nadeln. Drehung ist links[7]). Wenig löslich in kaltem Wasser. Mit Isatin und H_2SO_4 auf 160° erhitzt erhält man eine violette Farbe mit charakteristischen Absorptionsspektren[8]).

Sr-Salz $(C_5H_9O_6)_2Sr + 5 H_2O$ resp. $7^1/_2 H_2O$ [3]). Blättchen. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +1° 96'$.

Ba-Salz $(C_5H_9O_6)_2Ba$. Mikroskopische Blättchen[9]).

Ferner sind bekannt das **NH_4-, Cu-, Cd-Salz.**[10])

Tetraacetyl-l-arabonsäurenitril $CN - C_4H_5(C_2H_3O_2)_4$. Bildet sich mit Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von Na-Acetat aus Glucosoxim[11]). Schmelzp. 117—118°. Schwer löslich in kaltem H_2O, sehr leicht in Alkohol und Äther.

l-Arabonsäure-phenylhydrazid $C_5H_9O_5N—NHC_6H_5$. Entsteht aus Arabonsäurelacton und essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad. Umkrystallisieren aus warmem Wasser[12]). Farblose Blättchen. Schmelzp. gegen 215°. Wenig löslich in der Kälte.

l-Arabinosebromphenylhydrazid $C_5H_0N_2H_7C_6H_4Br$. Schmelzp. 196—198°.

Methylen-l-arabonsäurelacton. Entstand (zufällig) aus dem Lacton mit Formaldehyd $C_5H_6(CH_2)O_5 + {}^1/_3 H_2O$. Nadeln (Aceton). Schmelzp. 120°. Die Drehung $[\alpha]_D$ ist ca. + 30,2° [13]).

d, l-Arabonsäure.

Mol.-Gewicht 162.

Zusammensetzung: 37,04% C, 6,17% H, 56,79% O.

$$C_5H_{10}O_6.$$

Darstellung: Entsteht aus d, l-Arabinose, wie oben bei l-Arabonsäure beschrieben.

[1]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3029 [1886]; **20**, 282, 339 [1887]. — Tollens u. Claves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 180 [1900].

[2]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3006 [1888].

[3]) Neuberg u. Hirschberg, Biochem. Zeitschr. **27**, 330 [1910].

[4]) Allen u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 306 [1890]. — Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4214 [1891].

[5]) Chavanne, Annales de Chim. et de Phys. [8] **3**, 507 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, 1, 376.

[6]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **7**, 527 [1908].

[7]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3029 [1886]. — Schnelle, Diss. Göttingen 1891. — Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 728 [1898].

[8]) Yodge u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3461 [1901].

[9]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 339 [1887]. — Allen u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 306 [1890].

[10]) Bauer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 367 [1884]; **34**, 46 [1886]. — Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 554 [1891].

[11]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 730 [1893].

[12]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2625 [1890]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Chemisch Weekblad **4**, 743 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 120.

[13]) Tollens u. Weber, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 180 [1900]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 954 [1899].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Lacton $C_5H_8O_5$ bildet große prismatische Nadeln. Schmelzp. 115—116°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. Weniger löslich in Aceton[1]).

Derivate: Ca-Salz $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5\,H_2O$. Entsteht aus gleichen Teilen der aktiven Komponenten. Ein wenig mehr löslich in H_2O als die entsprechenden Salze der Komponenten.

d-Lyxonsäure.

Mol.-Gewicht 162.

Zusammensetzung: 37,04% C, 6,17% H, 56,79% O.

$C_5H_{10}O_6$.

```
   COOH
    |
OHCH
    |
OHCH
    |
  HCOH
    |
   CH2OH
```

Darstellung: Man löst 10 g Xylonobromürcadmium in heißem H_2O, entfernt das Cadmium durch H_2S, neutralisiert mit Pyridin und konzentriert bis auf $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens. Nach weiterem Zufügen von 4 T. Pyridin erhitzt man im Autoklaven 3—4 Stunden auf 135°, fügt zur Neutralisation Baryt hinzu und beseitigt dessen Überschuß mit H_2SO_4[2]). — Ferner erhält man diese Säure durch Oxydation der Lyxose mit Brom[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Lyxonsäure ist kaum bekannt. Das Lyxonsäurelacton bildet prismatische Krystalle. Schmelzp. 114—115°. Leicht löslich in H_2O, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. Das Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D^{20} = +82,4°$ (c = 9,783). Bei der Reduktion bilden sich Lyxose und d-Arabit. Mit Pyridin erhitzt, tritt bei 135° teilweise Umlagerung in Xylonsäure ein[2]).

Derivate: Ba-, Sr-, Chinin-, Strychnin-, Pyridin-Salz sind krystallinisch und wasserlöslich. **Ca-, Zn-, Pb-Salz** krystallisieren nicht[3]). — **Brucinsalz.** Prismen oder Platten. Schmelzp. 172—174°, leicht löslich in Wasser.

Lyxonsäure-phenylhydrazid $C_{11}H_{16}N_2O_5 + 2\,H_2O$. Es entsteht aus den Komponenten in der Wärme. Farblose Tafeln. Ziemlich löslich in H_2O, wenig in Alkohol. Schmelzp. als Hydrat 142°, als Anhydrid 148—149°[2]).

l-Ribonsäure.

Mol.-Gewicht 162.

Zusammensetzung: 37,04% C, 6,17% H, 56,79% O.

$C_5H_{10}O_6$.

```
   COOH
    |
OHCH
    |
OHCH
    |
OHCH
    |
   CH2OH
```

Darstellung: 600 g Arabonsäure (in 10 proz. Lösung) werden mit 500 g Pyridin im Autoklaven 3 Stunden auf 130° erhitzt, dann werden 650 g BaOH (gesättigte Lösung) hinzugefügt, das Pyridin verjagt, mit H_2SO_4 neutralisiert, $PbCO_3$ hinzugefügt. Nach dem Abfiltrieren wird mit H_2S behandelt und nun fügt man $CaCO_3$ hinzu und konzentriert, dabei scheidet sich arabonsaures Ca ab und fügt, nach Zusatz von Oxalsäure zur Beseitigung des Calciums, Cadmiumhydrat hinzu, wodurch die Ribonsäure gefällt wird; dieses Cd-Salz wird mit H_2S zerlegt[4]).

---

[1]) **Ruff**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 557 [1899].

[2]) **Fischer u. Bromberg**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 581, 2068 [1896].

[3]) **Bertrand**, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 592 [1896].

[4]) **Fischer u. Piloty**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4214 [1891].

Physikalische und chemische Eigenschaften: **Ribonsäurelacton** $C_5H_8O_5$ — nur dieses ist dargestellt — krystallisiert; lange Prismen. Schmelzp. gegen 80° [1]). Leicht löslich in H_2O, Alkohol, Aceton, wenig löslich in Essigäther, Äther. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -18°$ (c = 9,340). Mit HNO_3 Bildung von Ribo-trioxyglutarsäure (s. diese). Bei der Reduktion entsteht Ribose; mit Pyridin erhitzt bildet sich bei 135° Arabonsäure.

Derivate: **Ca-, Ba-, Pb-Salz,** sirupös, leicht wasserlöslich, **Hg-Salz** wird mit der Zeit krystallinisch. — **Cd-Salz** $(C_5H_9O_6)_2Cd$. Feine Nadeln. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +0,6$.

Ribonsäure-phenylhydrazid $C_{11}H_{16}N_2O_5$. Entsteht aus den Komponenten in der Wärme[1]) [2]). Nadeln. Schmelzp. 162—164°. Wasserlöslich.

l-Xylonsäure.

Mol.-Gewicht 162.

Zusammensetzung: 37,04% C, 6,17% H, 56,79% O.

$C_5H_{10}O_5$.

```
  COOH
   |
  HCOH
   |
 OHCH
   |
  HCOH
   |
  CH2OH
```

Darstellung: Entsteht aus l-Xylose durch Oxydation mit Brom. Siehe sonst die Verfahren, die bei l-Arabonsäure angegeben sind[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Leicht löslich in Wasser. Anfangs linksdrehend, später zeigt er die konstante Drehung $[\alpha]_D = +17° 5'$. Mit Pyridin bei 135° erfolgt teilweise Umlagerung in Lyxonsäure[4]). **l-Xylonsäurelacton.** Bildet sich beim Erwärmen der säurehaltigen Lösung. Krystalle. Schmelzp. 90—92°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = + 74,4°$. Leicht löslich in Äther[5]).

Derivate: **Ca-Salz** $(C_5H_9O_6)_2Ca$. Krystallisiert nicht, ebenso nicht das **Pb-Salz**[6]) sowie das **Ag-Salz.** — **Sr-Salz** $(C_5H_9O_6)_2Sr + 8^1/_2 H_2O$. Weiße Platten. Die Drehung ist $[\alpha]_D = + 12,14°$ (c = 4,3). — **Zn-Salz** $(C_5H_9O_6)_2Zn + 3 H_2O$. Weiße Nadeln[7]). — **Cd-Salz** $(C_5H_9O_6)_2Cd$. Prismen[8]). — **Brucinsalz** $C_5H_{10}O_6 \cdot C_{23}H_{26}O_4N_2$. Rhombische Tafeln. Schmelzp. 172—174°. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{15} = -37,65°$ (c = 2,05). Ziemlich löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. — **Cinchoninsalz** $C_5H_{10}O_6 \cdot C_{19}H_{22}N_2O$. Täfelchen oder Nadeln. Schmelzp. 180°. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{15} = +125°$ (c = 2)[6]). — **Morphinsalz** $C_5H_{10}O_6 \cdot C_{17}H_{19}NO_3$. Nadeln. Schmelzp. 153°. Leicht löslich[6]).

l-Xylonsäurephenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_5N_2$. Nadeln. Schmelzp. 129° (Zersetzung). Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich; zersetzlich[6]).

Dibenzal-l-xylonsäure. Entsteht aus Xylonsäurelösung mit Benzaldehyd und starker HCl. Krystalle. Schmelzp. 199°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -22°$ (c = 0,4, Methylalkohol). Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol[9]).

Dimethylen-l-xylonsäure[10]) $C_5H_6(CH_2)_2O_6$. Entsteht aus xylonsaurem Calcium, Formaldehyd (40% S) und konz. HCl. Nadeln. Schmelzp. 209—212°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = + 39,5°$ (Wasser). Die Säure bildet gut krystallisierende Ca- und Zn-Salze: $(C_7H_9O_6)_2Ca + 3,5 H_2O$ und $(C_7H_9O_6)_2Zn + 3^1/_2 H_2O$.

---

[1]) Van Ekenstein u. Blanksma, Chemisch Weekblad **4**, 743 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 170.

[2]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4214 [1891].

[3]) Allen u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 306 [1890]. — Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 554 [1891]; **15**, 592 [1896]. — Van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 305 [1899].

[4]) Fischer u. Bromberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 581 [1896].

[5]) Tollens u. Weber, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 953 [1899]. — Tollens u. Clowes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 177 [1900].

[6]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1473 [1901].

[7]) Tollens u. Clowes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 177 [1900].

[8]) Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 592 [1896].

[9]) Van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 305 [1899].

[10]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2846 [1898].

Cadmium-bromoxylonat (Xylonobromür) $C_5H_9O_6CdBr + H_2O$. Entsteht beim Erwärmen von xylonsauren Salzen mit Cadmiumbromid. Nadeln, können nicht H_2O-frei erhalten werden. Beim Erwärmen blähen sie sich auf. In kaltem H_2O wenig, in Alkohol unlöslich. In warmem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +7,4°$ (charakteristisches Derivat).

Cadmium-chloroxylonat $C_5H_9O_6CdCl + H_2O$. Aus Xylonaten + $CdCl_2$ beim Zufügen von Alkohol. Kann bei 125° wasserfrei erhalten werden. Ist viel löslicher in kaltem H_2O als das Bromid.

l-Xylonsäurenitril. Entsteht als gut krystallisierendes Pentaacetat leicht aus Xyloseoxim. Schmelzp. 81,5°.

d-Xylonsäure.

```
         H   OH  H
COOH — C — C — C — CH2OH
         OH  H   OH
```

Von ihr ist bisher nur das Cadmiumbromiddoppelsalz dargestellt[1]). Es gleicht der l-Verbindung und hat die Formel $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdBr_2 + 2\ H_2O$ bzw. $C_5H_9O_6CdBr + H_2O$.

Säuren der C_6-Reihe.

Rhamnonsäure.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6.76% H, 53,33% O.

$C_6H_{12}O_6$.

```
   COOH
    |
   HCOH
    |
   HCOH
    |
 OHCH
    |
   CHOH (?)
    |
   CH3
```

Darstellung: Entsteht aus Rhamnose (500 g gelöst in 3 l H_2O) und 1 kg Brom bei 0° bei heftigem Schütteln. Nach 3 Tagen wird das Brom durch Erwärmen verflüchtigt, mit $PbCO_3$ neutralisiert, filtriert und das Pb mit H_2SO_4 gefällt. Nun gibt man Ag_2O hinzu, filtriert wieder und engt ein. Umkrystallisieren aus Aceton[2])[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhamnonsäurelacton — welches man meistens erhält, denn die freie Säure ist sehr unbeständig — krystallisiert in Nadeln. a : b : c = 0,6813 : 1 : 1,260. Schmelzp. 148°[4]); 140—142°[5]); 150—152°[2]). Leicht löslich in H_2O, Alkohol, schwierig in Äther und Aceton. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -39°\ 06'$[6]), $[\alpha]_D = -37°\ 46'$[7]). Die Unsicherheiten in der Bestimmung des Drehungsvermögens beruhen darauf, daß die wässerige Lösung des Lactons teilweise in die Säure übergeht. — Mit Pyridin auf 150° erhitzt erhält man z. T. Isorhamnonsäure. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, aber Ag-Lösungen in der Wärme. Mit Soda und Jod beobachtet man die Bildung von Jodoform. HNO_3 ergibt l-Trioxyglutarsäure.

Derivate: **NH_4-Salz** $C_6H_{11}O_6NH_4$. Wasserlösliche Krystalle. — **Sr-Salz** $(C_6H_{11}O_6)_2Sr + 7\ H_2O$. Kleinkrystallinisch, Krystallwasserverlust bei 100°. — **Ka-, Ba-, Cu-Salz** amorph. Das **Ca-Salz** $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$ bildet Nadeln. — **Brucinsalz,** Krystalle. Schmelzp. 126°. Leicht alkohollöslich.

---

1) Fischer u. Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2145 [1900].

2) Fischer u. Herborn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1961 [1896].

3) Schnelle u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 68 [1892].

4) Will u. Peters, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1814 [1888]; **22**, 1704 [1889].

5) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2846 [1898].

6) Rayman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2046 [1888]; Chem. Centralbl. **1888**, 1532.

7) Schnelle u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2990 [1890]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 68 [1892].

Tetraacetyl-rhamnonsäurenitril $CN-(CHC_2H_3O_2)_4-CH_3$. Entsteht beim Erwärmen von Rhamnoseoxim mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Öl, das aus Alkohol krystallisiert[1]). Schmelzp. 69—70°. Löslich in warmem H_2O, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem; ziemlich löslich in Äther, Benzin, unlöslich in Ligroin.

Rhamnonsäure-monomethylenlacton $C_6H_8O_5(CH_2)$. Entsteht aus Rhamnonsäurelacton, Formaldehyd und konz. HCl[2]). Hexagonale Tafeln. Schmelzp. 178—180°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -85,4°$. Reduziert Fehlingsche Lösung. Mit Na_2CO_3 erhält man methylenrhamnonsaures Na : $C_7H_{11}O_6Na$.

Rhamnonsäure-phenylhydrazid $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2 \cdot (C_6H_5)$. Farblose Tafeln. Schmelzp. 186—190° (rasch erhitzt). Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol[3]).

Isorhamnonsäure.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
  COOH
   |
OHCH
   |
  HCOH
   |
OHCH
   |
  CHOH (?)
   |
  CH3
```

Darstellung: Man erhält die Isorhamnonsäure durch Erhitzen von Rhamnonsäure mit Pyridin bei 150°. Die Mutterlauge des abfiltrierten Rhamnonsäurelactons wird mit Brucin gesättigt; beim Hinzufügen von Alkohol scheidet sich isorhamnonsaures Brucin aus[4]), das mit Bariumhydroxyd zerlegt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Isorhamnonsäurelacton $C_6H_{10}O_5$ bildet lange Nadeln. Schmelzp. 152—154°. Rasch erhitzt ist der Schmelzp. 190—200°. Leicht löslich in H_2O, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in Essigäther, Aceton. Die wässerige Lösung hat die Anfangsdrehung $[\alpha]_D = -62°$, nach 24 Stunden $[\alpha]_D = -5° 2'$ (infolge von Übergang in Säure). Bei der Oxydation entsteht Xylotrioxyglutarsäure (s. diese); bei der Reduktion erhält man Isorhamnose.

Derivate: Brucinsalz $C_6H_{12}O_6 \cdot C_{23}H_{26}N_2O_4$. Schmelzp. 165—167°. Wasserlöslich.

Isorhamnonsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}N_2O_5$. Entsteht aus den Komponenten in der Wärme. Schmelzp. 152°. Leicht löslich in H_2O und Alkohol, wenig löslich in Aceton[4]) und Äther.

Rhodeonsäure.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

```
      OH  H   H
COOH—C—C—C—CH · OH · CH3
      H  OH  OH
```

Darstellung: Rhodeonsäure entsteht bei der Oxydation der Rhodeose mit Brom; man stellt das Bariumsalz dar und zerlegt dasselbe mit H_2SO_4[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Lacton, $C_6H_{10}O_5$, krystallisiert in weißen Nadeln. Schmelzp. 105°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in abs. Alkohol. Die Drehung ist anfangs $[\alpha]_D = -76,3°$, nach mehreren Tagen $[\alpha]_D = -29,1°$.

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1377 [1896].

[2]) Weber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2510 [1897]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **299**, 316 [1898].

[3]) Fischer u. Morrel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 382 [1894].

[4]) Fischer u. Herborn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1961 [1896].

[5]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **24**, 248 [1899]; **25**, 297 [1900]. — Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2009 [1909].

Derivate: **Ka-Salz** $C_6H_{11}O_6K$. Prismen. Leicht löslich in Wasser — **Ba-Salz** $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 2 H_2O$ resp. wasserfrei. Weiße Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

Rhodeonsäurephenylhydrazid. Entsteht aus Rhodeonsäurelacton und Phenylhydrazin. Schmelzp. 206° [1]).

d-Galaktonsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$$C_6H_{12}O_7.$$

```
   COOH
    |
   HCOH
    |
  OHCH
    |
  OHCH
    |
   HCOH
    |
   CH2OH
```

Darstellung und Entstehung: d-Galaktonsäure entsteht immer bei der Oxydation (mit Br oder Cl) aus der Galaktose oder deren Komponenten. Man stellt sie dar, indem man 100 g Lactose, gelöst in 400 g 5 proz. H_2SO_4, 4 Stunden zum Kochen erhitzt, mit $Ba(OH)_2$ sättigt, filtriert, auf 300 ccm einengt und bei 35° 200 g Brom hinzufügt und dann schüttelt. Der Überschuß von Brom wird durch einen Luftstrom fortgeführt, die gebildete HBr wird mit $PbCO_3$ und Ag_2O beseitigt, dann wird das Filtrat mit $CdCO_3$ gesättigt und zum Schluß wird eingeengt[2]). — d-Galaktonsäure entsteht auch beim Erhitzen von Talonsäure mit Pyridin auf 150° [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: d-Galaktonsäure bildet Krystalle, bei 100° tritt Wasserverlust unter Bildung des **Lactons** $C_6H_{10}O_6$ ein[4]). Das Lacton krystallisiert schwierig. Schmelzp. 90—92°. Die Drehung der freien Säure ist $[\alpha]_D = -10{,}5°$ (frisch bereitet). Die Drehung ist konstant $[\alpha]_D = -46{,}82°$ (nach 2—3 Wochen), $[\alpha]_D = -57°$ (nach $^1/_2$ Stunde auf 100° erhitzt), $[\alpha]_D = -53°$ (nach 14 Tagen). Neben der hydratfreien Galaktonsäure erhält man oft auch ein **Galaktonsäurelactonhydrat** $C_6H_{10}O_6 + H_2O$, das bei 66° schmilzt. Die Drehung desselben ist $[\alpha]_D = -64{,}3°$ [5]). — Das Lacton hat die Anfangsdrehung $[\alpha]_D = -72{,}1°$, nach 10 Monaten $[\alpha]_D = -70{,}8°$ [6]). — Beim Erwärmen mit Pyridin auf 150° beobachtet man die Bildung von d-Talonsäure[7]). HNO_3 führt in Schleimsäure über[8]). Silberoxyd gibt Oxalsäure und Glykolsäure. Bei der Oxydation mit H_2O_2 und Ferrosalzen entsteht d-Lyxose[9]). Na-Amalgam führt d-Galaktonsäure in Galaktose und schließlich in Dulcit über[10]). Beim Glühen mit NH_3 und Zinkstaub tritt deutliche Pyrrolreaktion auf[11]).

---

[1]) Tollens u. Müther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 306 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 649. — Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3859 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1712; **1905**, II, 1528; Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **30** [1905].

[2]) Barth u. Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 281 [1861]; **122**, 96 [1862]. — Bauer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 367 [1884]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2307 [1880]; **18**, 1551 [1885]. — Tollens u. Clowes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 166 [1900]. — Fischer u. Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2146 [1900].

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3622 [1891]. — Fischer u. Bromberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 581 [1896].

[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 930 [1890]. — Schnelle u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2991 [1890].

[5]) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 166 [1900].

[6]) Ruff u. Fremy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 948 [1902].

[7]) Schnelle u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2990 [1890]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 539, 3622 [1891].

[8]) Barth u. Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 96 [1861].

[9]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 552 [1899].

[10]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 651 [1881]; **18**, 1551 [1885]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 930 [1890].

[11]) Neuberg, Festschr. f. Salkowski. 1904, S. 271; Chem. Centralbl. **1904, II, 1436**.

Derivate: Na-Salz $C_6H_{11}O_7Na + 2 H_2O$, farblose Nadeln. — **NH_4-Salz** $C_6H_{11}O_7NH_4$, große Krystalle. — **Ka-Salz** $C_6H_{11}O_6K$, gelatinös. — **Ca-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5 H_2O$, große Krystalle, wenig wasserlöslich, bei 100° Verlust von $4 H_2O$, bei 120° Anhydrid[1]). Die Drehung ist $[\alpha]_D = -2,85°$ (konz. wässerige Lösung). — **Cd-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$, bei 140° Anhydrid. — **Doppelsalz von Ca u. Cd** $(C_6H_{11}O_7)_4CaCd + 9 H_2O$ [2]). — **Pb-Salz** $C_6H_{10}O_7Pb + C_6H_{10}O_6 \cdot 4 PbO$ (?) — **Cu-Salz,** amorph. — **Ag-Salz,** gelatinös, zersetzlich. — **Strychninsalz,** lange Nadeln, leicht wasserlöslich[3]).

Pentaacetyl-d-galaktonsäurenitril $C_{16}H_{21}NO_{10}$. 20 g Galaktoseoxim, 100 g Essigsäureanhydrid und 20 g Na-Acetat werden am Rückflußkühler erhitzt; das Reaktionsprodukt wird in Na_2CO_3-Lösung (bis zur genauen Neutralisation) gegossen. Der sich hierbei bildende schwarze Niederschlag wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt[4]). Schmelzp. 135°. Wenig wasserlöslich, leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzin, unlöslich in Ligroin.

Monochlor-d-galaktonsäure $C_6H_{11}ClO_6 = CH_2OH \cdot CHCl(CHOH)_3COOH$. Bis jetzt nur als Amid erhalten. $C_6H_{10}ClO_5 \cdot NH_2$. Entsteht aus Triacetyl-monochlorgalaktonsäure mit Ammoniakgas in der Kälte[5]).

Triacetyl-monochlorgalaktonsäurelacton $C_{17}H_{15}ClO_8$. Entsteht beim Behandeln von Galaktonsäurelacton mit Chloracetyl beim Erwärmen im Bombenrohr. Rhombische Prismen. Schmelzp. 98°. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -22,41°$ (c = 7,063). Leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, wenig löslich in Wasser, Alkohol, Ligroin[5]).

Tetraacetyl-d-galaktonsäurelacton $O : C\,[CHO \cdot CO \cdot CH_3]_2 \cdot CH \cdot CH\,(OCH_3) \cdot CH_2O$
O ——
$\cdot COCH_3$. Bildet sich beim Eindampfen von 4 T. Essigsäureanhydrid mit 1 T. Galaktonsäure im Vakuum. Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, fast unlöslich in Wasser. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -1,04$ (Benzol)[6]).

d-Galaktonsäure-amid $C_5H_{10}O_5 \cdot CONH_2$. Entsteht aus Pentaacetylgalaktonsäureester mit NH_3[7]). Farblose Krystalle. Schmelzp. 172—173°.

d-Galaktonsäure-anilid $C_5H_{11}O_5 \cdot CONH \cdot C_6H_5$. Entsteht beim Erwärmen von Anilin und Galaktonsäure[7]). Lamellen. Schmelzp. 210°. Leicht löslich in Weingeist.

d-Galaktonsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}N_2O_6$. Entsteht aus Galaktonsäure und essigsaurem Phenylhydrazin bei 100°. Umkrystallisieren aus heißem Wasser[8]). Farblose Tafeln. Schmelzp. 200—205°. Wenig löslich in kaltem H_2O, mehr in warmem Wasser und in Alkohol.

d-Galaktonsäure-äthylester[7]) $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOC_2H_5$. Entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in eine alkoholische Calciumgalaktonsäurelösung. Hierbei scheidet sich die Doppelverbindung $(C_6H_{11}O_7 \cdot C_2H_5)_2CaCl_2$ ab. Diese mit Essigsäureanhydrid gekocht, liefert **Galaktonsäureesterpentaacetat** $C_5H_6(C_2H_3O)_5O_5 \cdot COO \cdot C_2H_5$.

d-Dimethylen-galaktonsäure $C_6H_8(CH_2)_2O_7$. Bildet sich aus Galaktonsäure und Formaldehyd nach längerer Zeit. Nadeln. Schmelzp. 136° (Aceton). Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +45,3°$. Die Säure bildet leicht Salze[9]).

l-Galaktonsäure.

Mol.-Gewicht 196.
Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$C_6H_{12}O_7$.

---

[1]) Schnelle u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2990 [1890]. — Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 728 [1898].
[2]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 728 [1898].
[3]) Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892].
[4]) Wohl u. List, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3101 [1897].
[5]) Ruff u. Franz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 943 [1902].
[6]) Paal u. Weidenkaff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2827 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1184.
[7]) Kohn, Monatshefte f. Chemie **16**, 333 [1895].
[8]) Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2728 [1889].
[9]) Tollens u. Weber, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 954 [1899]. — Tollens u. Clowes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 167 [1900].

COOH
|
OHCH
|
HCOH
|
HCOH
|
OHCH
|
CH_2OH

Darstellung: l-Galaktonsäure erhält man durch Behandlung der d, l-Galaktonsäure (s. diese) mit Strychnin; das Strychninsalz der l-Galaktonsäure bleibt im Sirup der krystallisierbaren d-Komponente zurück. Das Strychninsalz zerlegt man mit Baryt, befreit von dessen Überschuß mit H_2SO_4, entfärbt und sättigt mit $CaCO_3$. Spuren des d, l-Salzes werden durch Aufkochen mit H_2O beseitigt, in dem dieses unlöslich ist [1]. — Ferner entsteht l-Galaktonsäure durch Oxydation von l-Galaktose [1] [2].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Drehung ist stark rechts. Mit Na-Amalgam entsteht l-Galaktose.

Derivate: Ca-Salz, Cd-Salz. Gleichen denen der d-Galaktonsäure (s. diese) [1].

l-Galaktonsäure-phenylhydrazid. Gleicht der d-Verbindung (s. diese).

d, l-Galaktonsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$C_6H_{12}O_7$.

Darstellung: 20 g Schleimsäureester gelöst in 800 ccm H_2O werden mit Na-Amalgam reduziert, bis Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert wird. Die Reaktion findet bei schwach saurer Lösung statt. Nachher neutralisiert man mit H_2SO_4, dampft ein, säuert an, fügt 8 Vol. Alkohol hinzu (warm!) zum Ausfällen von Na_2SO_4, filtriert, engt ein, gibt $Ba(OH)_2$ zur Verseifung hinzu, filtriert wieder, fällt Barium mit H_2SO_4, sättigt mit $PbCO_3$ in der Wärme, filtriert von neuem, fügt Bleisubacetat hinzu, zersetzt den Niederschlag mit H_2SO_4, engt ein, erhitzt mit essigsaurem Phenylhydrazin, das Hydrazin wird endlich zersetzt in d, l-Galaktonsäure [1]; d-l-Galaktonsäure erhält man auch, wenn man aus dem Oxydationsprodukt des Dulcits das d, l-galaktonsaure Cadmium abscheidet [2].

Physikalische und chemische Eigenschaften: **d, l-Galaktonsäurelacton,** $C_6H_{10}O_6$. Krystallisiert in Prismen. Schmelzp. 122—125°. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Aceton, Essigäther. Mit HNO_3 Bildung von Schleimsäure, mit Na-Amalgam Bildung von d, l-Galaktose [1].

Derivate: Ca-Salz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2^1/_2H_2O$. Krystallpulver, wenig wasserlöslich. — **Ba-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. Zersetzen sich bei 140°. — **Cd-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$. Nadeln. Wenig in kaltem Wasser löslich. — **Strychninsalz** spaltet sich in die beiden Komponenten.

d, l-Galaktonsäure-phenylhydrazid. Entsteht aus den Komponenten auf dem Wasserbade [1]. Farblose Nadeln. Schmelzp. 205° (rasch erhitzt).

d-Gluconsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$C_6H_{12}O_7$.

COOH
|
HCOH
|
OHCH
|
HCOH
|
HCOH
|
CH_2OH

[1] Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892].
[2] Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 219, 226 [1902].

Bildung: d-Gluconsäure entsteht häufig bei den Oxydationen in der Zuckergruppe; so bildet sie sich z. B. bei der Oxydation von Glucose mit Jod, ferner entsteht sie bei vielen Hydrolysen, so unter anderen bei denen von Lactobionsäure, Maltobionsäure usw.

Darstellung: 3 T. einer 20proz. Glucoselösung werden mit 2 T. Brom versetzt, geschüttelt bis zur vollständigen Lösung, dann 30 Stunden sich selbst überlassen, das Brom wird in der Wärme vertrieben, die gebildete HBr mit $PbCO_3$ neutralisiert. Jetzt dampft man ein bis zur Hälfte, filtriert nach 24 Stunden, fügt etwas Ag_2O hinzu, filtriert, behandelt mit H_2SO_4, sättigt mit $CaCO_3$ in der Wärme; das ausgeschiedene gluconsaure Calcium wird mehrmals umkrystallisiert. Das Ca-Salz wird zur Reindarstellung der d-Gluconsäure[1]) mit Oxalsäure behandelt.

Nachweis: Zum Nachweis sind das Ca-Salz und das Hydrazid[2]) geeignet. Mit Ferrichloridlösungen erhält man eine intensiv gelbe Farbe[3]).

Physiologische Eigenschaften: Gluconsäure wird in verhältnismäßig großen Mengen (15 g beim Kaninchen) völlig oxydiert, wenn sie per os gegeben wird; bei subcutaner Zufuhr wird ein Teil weiter oxydiert zu Zuckersäure[4]). Im Falle von Coma soll Gluconsäure die Acetonausscheidung vermindern[5]). Gluconsäure in 0,5 g Hefeabkochung geht bei 18—25° unter Einwirkung des Sorbosebacteriums in Oxygluconsäure über[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: d-Gluconsäure selbst ist rein kaum darzustellen, da sie sich sofort in das **Lacton** $C_6H_{10}O_6$ verwandelt. Sie ist im Augenblick der Darstellung fast ohne Drehungsvermögen, nach einigen Tagen aber zeigt sie, wohl durch das Lacton bedingt, das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +10°$ [7]). d-Gluconsäurelacton bildet feine Nadeln. Schmelzp. 130—135°. Geschmack süß. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. Die Drehung (frisch bereitet) ist $[\alpha]_D = +68,2°$, nach 10 Minuten $[\alpha]_D = +61,6°$, nach 6 Wochen $[\alpha]_D =$ ca. $+20°$. (Dieser Drehungsabfall ist durch die Bildung der freien Säure bedingt.) Mit Chinolin auf 140° erhitzt, tritt z. T. Bildung von d-Mannonsäure ein[8]). Gluconsäure reduziert nicht. Brom[9]) liefert (im Überschuß) Oxalsäure, Bromessigsäure, Bromoform. — HNO_3[10]) liefert Zuckersäure. — Ag_2O liefert Glykolsäure[11]). — Gluconsaures Calcium liefert mit Br und $PbCO_3$, bei Anwesenheit von Ferriacetat, in der Kälte etwas d-Arabinose. — Mit Na-Amalgam[12]) entsteht aus dem Lacton d-Glucose. — Mit HJ und etwas rotem Phosphor entsteht bei 127° Oxycapronsäurelacton $C_6H_{10}O_2$. — Gluconsäure liefert beim Glühen mit NH_3 und Zinkstaub deutlich die Pyrrolreaktion[13]). Aus d-Gluconsäure entsteht durch Elektrolyse d-Arabinose[14]).

---

1) Hlasiwetz u. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 120 [1870]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 486 [1870]. — Fudakowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 42 [1876]. — Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 335 [1883]. — Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 145 [1880]. — Kiliani u. Kleemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1296 [1884]. — Schnelle u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 74 [1892]. — Heffter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1049 [1889]. — Kiliani u. Schäfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1765 [1896]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2274 [1899]. — Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3672 [1899].

2) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2625 [1890].

3) Berg, Bulletin de l'Assoc. des chimistes [3] **11**, 882 [1894].

4) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 539 [1899]. — P. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 492 [1901].

5) Schwarz, Biochem. Centralbl. **1**, 632 [1901]. — Mohr u. Loeb, Centralbl. f. Stoffwechselkrankheiten **3** [1902]. — Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. [2] **53** [1906].

6) Bertrand, Annales de Chim. et de Phys. [8] **3**. 181 [1894]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1291.

7) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2625 [1890]. — Schnelle u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2990 [1890]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 74 [1892].

8) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 799 [1890].

9) Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 297 [1871].

10) Hönig, Monatshefte f. Chemie **1**, 118 [1880]; Chem. Centralbl. **1880**, 241.

11) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1573 [1898].

12) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2204 [1889]; **23**, 799, 930 [1890].

13) Neuberg, Festschrift für Salkowski. 1904, S. 271; Chem. Centralbl. **1904**, **II**, 1436.

14) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **7**, 527 [1908].

Derivate: Ka-Salz $C_6H_{11}O_7K$. Nadeln, Schmelzp. 180° leicht löslich[1]). — **NH_4-Salz** $C_6H_{11}O_7NH_4$. Lamellen oder Prismen[2]). — **Ca-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2 H_2O$. Krystalle, löslich in heißem H_2O. Die Drehung ist $[\alpha]_D = + 6,66°$ resp. $[\alpha]_D = + 9,1 = +9,90°$ (c = 2—2,3)[3]) $[\alpha]_D^{20} = + 10,5°$[4]). Bei 100° H_2O-Verlust. Dieses Salz ist charakteristisch[5]). — **Ba-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 3 H_2O$. Rhomboedrische Tafeln. Verliert über H_2SO_4 leicht 1 Mol. H_2O. Mit Ba-Überschuß bildet sich $C_6H_8O_7Ba$[6]). — **Zn-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Zn + 5 H_2O$; Prismen[1]). — **Cd-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Cd$, amorph. — **Mn-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Mn$[6]). Mikroskopische Nadeln. — **Co-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Co$. Amorph oder krystallinisch. — **Pb-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Pb$, amorph[7]). — **Hg-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Hg_2$[8]). Weiße Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol. — **Ag-Salz** $C_6H_{11}O_7Ag$, sehr zersetzlich[1]).

d-Gluconsäure-äthylester $C_6H_{11}O_7 \cdot C_2H_5$. Nadeln[9]). — $2\ C_6H_{10}O_7 \cdot C_2H_5 + CaCl_2$ entsteht aus einer alkoholischen Lösung von gluconsaurem Ca mit HCl-Gas.

Pentaacetyl-d-gluconsäureäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_6O_2(C_2H_3O_2)_5C_2H_5$. Bildet sich aus Gluconsäureäthylester und Acetylchlorid. Nadeln. Schmelzp. 103,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther.

Tetraacetyl-d-gluconsäurelacton $O : C[CHO \cdot CO \cdot CH_3]_2 \cdot CH \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (O-Brücke). Entsteht aus Gluconsäure mit 4 T. Essigsäureanhydrid[10]).

Pentaacetyl-d-gluconsäurenitril $CN \cdot C_6H_5(C_2H_3O_2)_5$. Bildet sich beim Erwärmen von Glucoseoxim (25 g), Essigsäureanhydrid (100 ccm) und Na-Acetat (25 g) am Rückflußkühler und darauffolgendes Eingießen in 250 ccm kaltes Wasser, Sättigen mit NaOH, Umkrystallisieren aus Alkohol. Orthorhombische Krystalle. Schmelzp. 80—81°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, wenig löslich in Wasser. Mit Alkalien tritt leicht Verlust von HCN unter Bildung von d-Arabinose ein[11]).

Dimethylen-d-gluconsäure $C_8H_{12}O_7 = COOH \cdot CHOH \cdot C \cdot HO \cdot C \cdot HO \cdot C \cdot HO \cdot CHOH$ (mit zwei CH_2-Brücken). Entsteht aus Formaldehyd, HCl und Gluconsäure bei 110°[12]). Nadeln. Schmelzp. 220°. Wenig wasserlöslich. Die Drehung ist $[\alpha]_D = + 41°$. Sie bildet leicht Salze, so z. B. mit K, Na, NH_4, Mg, Ca, Sr, Zn, Cu, Rb, die alle gut krystallisieren.

d-Gluconsäureanilid $C_6H_{11}O_6NH \cdot C_6H_5$. Entsteht aus Gluconsäure (10proz. Lösung) und essigsaurem Anilin bei 100°. Weiße Nadeln. Schmelzp. 171°. Leicht wasserlöslich[13]).

d-Gluconsäure-phenylhydrazid $C_6H_{11}O_6N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Bildet sich aus den Komponenten auf dem Wasserbad. Umkrystallisieren aus warmem Wasser[13]). Kleine, farblose Prismen. Schmelzp. gegen 200° (Gasentwicklung). Löslich in Wasser, warmem Alkohol,

---

[1]) Grießhammer, Archiv d. Pharmazie [3] **15**, 193. — Hönig, Monatshefte f. Chemie **1**, 148 [1880]. — Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft. **32**, 2272 [1899].
[2]) Boutroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 369 [1887]. — Hönig, Monatshefte f. Chemie **1**, 148 [1880].
[3]) Van Ekenstein u. Jorissen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 383 [1896].
[4]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 239.
[5]) Schnelle u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2990 [1890]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2611 [1890]. — Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 335 [1883]. — Volpert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2621 [1886]. — Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 728 [1898].
[6]) Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 335 [1883]. — Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 253 [1871]. — Chittenden, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 206 [1876].
[7]) Kiliani u. Kleemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1296 [1884]. — Hönig, Monatshefte f. Chemie **1**, 118 [1880].
[8]) Heffter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1049 [1889].
[9]) Hlasiwetz u. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 120 [1870]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 486 [1870].
[10]) Paal u. Hörnstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1361 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1654. — Paal u. Weidenkaff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39** 2827 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1184.
[11]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 730 [1893].
[12]) Henneberg u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **292**, 31 [1896]. — Tollens u. Weber, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 954 [1899].
[13]) Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2728 [1889].

wenig löslich in kaltem Wasser, Äther. Mit $Ba(OH)_2$ tritt Zerlegung in die Komponenten ein. — Mit konz. H_2SO_4 und Eisenchlorid (1 Tropfen) entsteht eine rotviolette Farbe[1]).

d-Gluconsäureamid $C_6H_{11}O_6(NH_2)$. Krystalle (aus Äther). Mit H_2SO_4 tritt Verseifung ein[2]).

Trimethyl-d-gluconsäure / **Tetramethyl-d-gluconsäure** } Sie bilden sich aus den entsprechenden Verbindungen der Glucose durch Oxydation[3]).

l-Gluconsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$$C_6H_{12}O_7.$$

```
    COOH
     |
  OHCH
     |
   HCOH
     |
  OHCH
     |
  OHCH
     |
    CH2OH
```

Darstellung: l-Gluconsäure entsteht durch Oxydation der Arabinose mit Brom (s. bei d-Gluconsäure)[4]). Ferner erhält man sie, wenn 10 g l-Mannonsäurelacton mit 2,5 ccm H_2O und 20 g Chinolin auf dem Ölbad auf 140° erwärmt (1 Stunde lang) werden. Dann fügt man 20 g $Ba(OH)_2$ in wässeriger Lösung hinzu, vertreibt das Chinolin durch einen Dampfstrom, fällt Ba durch H_2SO_4 aus und konzentriert; unverändertes l-Mannonsäurelacton scheidet sich dann in der Kälte ab. Man suspendiert in Alkohol (96 proz.); das Filtrat gibt beim Verdunsten l-Gluconsäure[4]). Endlich entsteht auch l-Gluconsäure bei der Behandlung von l-Arabinose und HCN. Hierbei entsteht zugleich l-Mannonsäure[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das **Lacton** ist sirupartig. Die Drehung ist stark links. HNO_3 verwandelt in Zuckersäure, Na-Amalgam in l-Glucose. Chinolin bei 140° rückverwandelt in l-Mannonsäure.

Derivate: **Ca-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -6,64°$ (p = 10). — **Sr-Salz, Ba-Salz, Cd-Salz,** alle sehr leicht löslich, noch nicht krystallinisch erhalten.

l-Gluconsäure-phenylhydrazid $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Bildet sich aus den Komponenten[4]). Plättchen. Schmelzp. gegen 200° (rasch erhitzt) unter Zersetzung. Mit Baryt tritt Spaltung ein.

d, l-Gluconsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$$C_6H_{12}O_7.$$

Darstellung: Bildet sich aus gleichen Teilen der d- resp. l-Verbindung[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, der aus Lacton und freier Säure besteht; mit HNO_3 erhält man d, l-Zuckersäure, mit Chinolin bei 140° d, l-Mannonsäure.

Derivate: **Ca-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$. Es bildet sich beim Vermischen aus den beiden Komponenten. Schwerer in H_2O löslich als die aktiven Komponenten.

d, l-Gluconsäure-phenylhydrazid $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht aus den Komponenten. Warzen. Schmelzp. 188—190°. Unlöslich in Wasser.

[1]) Bülow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **236**, 195 [1886].

[2]) Volpert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2622 [1886]. — Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **37**, 341 [1887].

[3]) Purdie u. Irvine, Proc. Chem. Soc. **19**, 192 [1903]; Journ. Chem. Soc. **83**, 1021, 1037 [1903].

[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2611 [1890].

[5]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 799, 2134, 2623 [1890]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3029 [1886].

d-Gulonsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$C_6H_{12}O_7$.

```
    COOH
     |
 OHCH
     |
 OHCH
     |
   HCOH
     |
 OHCH
     |
    CH2OH
```

Darstellung: Entsteht durch Behandlung von Glucuronsäure (s. diese) mit Na-Amalgam in saurem oder alkalischem Milieu[1]. 2 g Zuckersäurelacton, gelöst in 200 ccm H_2O, werden mit 200 g Na-Amalgam in kleinen Anteilen in schwach saurer Lösung reduziert. Die Flüssigkeit darf zum Schlusse nicht mehr reduzieren. Dann fügt man einen Überschuß H_2SO_4 hinzu, fällt das Na_2SO_4 durch Alkohol, sättigt mit Baryt, filtriert und fällt das Ba durch H_2SO_4. Umkrystallisieren aus Alkohol[2].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Freie d-Gulonsäure, im Moment der Darstellung, scheint inaktiv zu sein. Schmelzp. des **Lactons** $C_6H_{10}O_6$ 180—181°. Das Lacton hat die Drehung $[\alpha]_D = +56,1°$ [3], $[\alpha]_D = +55,1°$ [2]. Mit HNO_3 wird Zuckersäure, mit Na-Amalgam aus dem Lacton Gulose gebildet, mit Pyridin beobachtet man Umwandlung zu d-Idonsäure[1][2][3].

Derivate: Ca-Salz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$. Amorph. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +14,45°$. **Na-Salz** $C_6H_{11}O_7Na$. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -13,9°$ (c = 2,4)[4].

d-Gulonsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_6H_2$. Entsteht aus den Komponenten[5]. Schmelzp. 147 bis 149°. Löslicher in Alkohol und warmem Wasser als die anderen, isomeren Phenylhydrazide.

l-Gulonsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,37% C, 6,12% H, 57,15% O.

$C_6H_{12}O_7$.

```
    COOH
     |
   HCOH
     |
   HCOH
     |
 OHCH
     |
   HCOH
     |
    CH2OH
```

Darstellung: 100 g Xylose, gelöst in 200 ccm H_2O, werden mit 200 ccm HCN und einigen Tropfen NH_3 versetzt. Nach 8tägiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaktion vollendet. Dann fügt man 200 g $Ba(OH)_2$, gelöst in 1200 ccm H_2O, hinzu und kocht bis zum Verschwinden des NH_3. l-Gulonsäure scheidet sich als basisches Ba-Salz ab, das man mit

[1]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 71 [1891].

[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 521 [1891]; **27**, 3203 [1894].

[3]) Link, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 73 [1891]. — Haushofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1077 [1892]. — Van Ekenstein u. Jorissen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 383 [1895].

[4]) Van Ekenstein u. Jorissen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 383 [1895].

[5]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 521 [1891].

H_2SO_4 in gewöhnlicher Weise zerlegt und umkrystallisiert[1]). Ferner entsteht l-Gulonsäure bei der Oxydation der l-Gulose.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure selbst ist nicht beständig. l-Gulonsäurelacton, $C_6H_{10}O_6$, bildet prismatische Krystalle[2]). Schmelzp. 181°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -55{,}4°$ (p = 10°). Wenig löslich in kaltem H_2O, leicht in warmem, wenig in Alkohol. Geschmack leicht bitter. Mit HNO_3 bildet sich l-Zuckersäure, mit Na-Amalgam entsteht l-Gulose. Mit Pyridin bei 140° beobachtet man teilweise Umlagerung in l-Idonsäure[1])[3]). Die Verbrennungswärme ist für 1 g bei konstantem Volumen 3456,8 cal., für 1 g-Mol. 615,3 Cal.; die Bildungswärme 294,0 Cal.[4]). — Bei der Oxydation mit H_2O_2 und Ferrisalzen entstehen Ameisensäure und l-Xylose[5]).

Derivate: Ca-Salz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3^1/_2\, H_2O$. Kleine Nadeln. Ziemlich schwer wasserlöslich. — **Ba-Salz** $(C_6H_{11}O_7)BaOH$. Mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in warmem H_2O. — **Neutrales Ba-Salz, Cd-Salz, Pb-Salz,** krystallisieren nicht, unlöslich. — **Brucinsalz,** weiße Krystalle, Schmelzp. 155—158°.

l-Gulonsäure-phenylhydrazid $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht aus den Komponenten[1]). Schmelzp. 147—149°. Zersetzt sich bei 195°. Die Drehung ist +1° (9,0 proz. Lösung in Alkohol im 100 mm-Rohr)[6]).

Monobenzal-l-gulonsäure. Entsteht aus den Komponenten im Vakuum. Tafeln. Schmelzp. 174°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -67°$ (c = 1, Methylalkohol)[7]).

Diformal-l-gulonsäure $C_8H_{12}O_7$. Weiße Krystalle. Schmelzp. 177°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -88°$ (c = 1, Alkohol)[8]).

d, l-Gulonsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$$C_6H_{12}O_7.$$

Darstellung und physikalische und chemische Eigenschaften: Freie d, l-Gulonsäure scheint nicht zu existieren; das Gemisch beider Lactone trennt sich durch freiwillige Krystallisation von selbst[1])[6]). Das Phenylhydrazid scheint eine wahre Racemverbindung zu sein.

Derivate: Ca-Salz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$. Feine Nadeln. Viel weniger löslich als die aktiven Komponenten. Es enthält 12% Krystallwasser. Es erweicht bei 108°.

d, l-Gulonsäure-phenylhydrazid $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp. 153—155°. Wenig löslich in kaltem, löslicher in warmem Wasser[1])[6]).

d-Idonsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$$C_6H_{12}O_7$$

```
   COOH
    |
   HCOH
    |
   OHCH .
    |
   HCOH
    |
   OHCH
    |
   CH2OH
```

[1]) Fischer u. Stahel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 528 [1891]. — Fischer u. Fay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1975 [1895].

[2]) Haushofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 530 [1891]; **25**, 1027 [1892].

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2625 [1890].

[4]) Fogh, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 921 [1842].

[5]) Fischer u. Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2142 [1900].

[6]) Fischer u. Curtiss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1025 [1842].

[7]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 181 [1900].

[8]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 341 [1901].

Darstellung: 40 g d-Gulonsäure, 28 g Pyridin und 160 g H_2O werden 3 Stunden auf 140° erhitzt, das Pyridin wird bei Anwesenheit von Baryt durch einen Wasserdampfstrom vertrieben, das Ba durch H_2SO_4 gefällt, eingeengt. Zuerst krystallisiert das nicht angegriffene Gulonsäurelacton; der zurückbleibende Sirup wird mit Brucin gesättigt unter Zugabe von Alkohol. Dabei scheidet sich das schwer lösliche d-idonsaure Brucin aus. Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Zerlegung mit Baryt in gewöhnlicher Weise[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, bestehend aus freier Säure und dem Lacton. Drehung rechts. Durch Reduktion geht er in d-Idose, dann in d-Idit über. Mit HNO_3 wird Idozuckersäure gebildet[1]).

Derivate: Cadmium-Bromcadmiumdoppelsalz $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$. Entsteht aus d-Idonsäure und Cadmiumbromid. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +3{,}4°$ (c = 10,66).

Brucinsalz. Schmelzp. gegen 190—195° (Zersetzung)[1]).

l-Idonsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$$C_6H_{12}O_7.$$

```
  COOH
   |
OHCH
   |
  HCOH
   |
OHCH
   |
  HCOH
   |
  CH2OH
```

Darstellung: l-Idonsäure wird aus den Mutterlaugen bei der Darstellung der l-Gulonsäure (s. diese) durch Brucin gewonnen. Sie entsteht auch durch Erhitzen von l-Gulonsäure mit Pyridin bei 140°[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Drehung links. Mit HNO_3 oxydiert gibt er l-Idozuckersäure, mit Na-Amalgam gibt das Lacton l-Idose. Geschmack sauer. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -5{,}2°$ (0,5 g in 3,5 ccm H_2O im 100 mm-Rohr).

Derivate: Brom-Cadmiumverbindung $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$, s. bei der d-Verbindung. Kleine Nadeln. Löslich in H_2O. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -3{,}25°$ (c = 10,56).

Ca-Salz, Ba-Salz, Cd-Salz, Pb-Salz krystallisieren nicht. Leicht löslich. — **Brucinsalz.** Prismen. Schmelzp. 180—185°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

l-Idonsäure-phenylhydrazid. Amorph. Leicht löslich in H_2O, schwer in Alkohol[1])

Dibenzal-l-idonsäure $C_6H_8O_7(CH \cdot C_6H_5)_2$. Nadeln (Methylalkohol). Schmelzp. 215°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -5°$ (c = 0,4)[2]).

Diformal-l-idonsäure $C_8H_{12}O_7$. Weiße Krystalle. Schmelzp. 226°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -45°$ (= 0,4;Methylalkohol[3]).

d-Mannonsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 5,715% O.

$$C_6H_{12}O_7.$$

---

[1]) **Fischer** u. **Fay**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1975 [1895].

[2]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 305 [1899].

[3]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 181 [1900].

```
     COOH
     |
 OHCH
     |
 OHCH
     |
  HCOH
     |
  HCOH
     |
   CH2OH
```

Darstellung: d-Mannonsäure entsteht durch Oxydation der Mannose in Gegenwart von H_2O mittels Brom (s. auch bei Gluconsäure)[1]. Ferner entsteht sie durch Erhitzen von d-Gluconsäure mit Chinolin auf 140° [2]).

Nachweis: Charakteristisch ist das Lacton, das außerordentlich leicht krystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure verwandelt sich sofort in das **Lacton** $C_6H_{10}O_6$. Dieses krystallisiert in farblosen Nadeln. Schmelzp. 149—153° (Zersetzung). Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +53° 8'$ oder $[\alpha]_D = +54,8°$ (p = 10°). Chinolin bei 150° verwandelt es zum Teil in d-Gluconsäure. HNO_3 liefert Mannozuckersäure[3])[4]). Na-Amalgam verwandelt in d-Mannose[5]). Die Bildungswärme[6]) ist 292,1 Cal. Die Verbrennungswärme beträgt bei konstantem Volumen für 1 g 3477,8 cal., für 1 g-Mol. 619,0 Cal.

Derivate: **Ca-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2\,H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol. — **Sr-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Sr + 3\,H_2O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). — **Ba-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Ba$. Krystallisiert nicht. — Das **Morphin-, Strychnin-** und **Brucinsalz** krystallisieren gut[7]).

d-Mannonsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}N_2O_6$. Farblose Prismen. Schmelzp. 214—216°. Löslich in warmem H_2O [3])[8]).

Monomethylen-mannonsäurelacton $C_6H_8(CH_2)O_6$. Krystalle (aus Aceton). Schmelzp. 206°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +91°$ [9]).

l-Mannonsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$C_6H_{12}O_7$.

```
    COOH
     |
   HCOH
     |
   HCOH
     |
  OHCH
     |
  OHCH
     |
    CH2OH
```

Darstellung: 50 g Arabinose werden mit 50 ccm H_2O erhitzt, dann fügt man nach dem Abkühlen 10 g HCN hinzu. Nach 3—6 Tagen krystallisiert l-Mannonsäureamid; dann fügt man 100 g Baryt hinzu (in 250 ccm H_2O gelöst), erhitzt. Der Baryt wird mit H_2SO_4 abgeschieden, dann das Filtrat eingeengt. Schließlich zieht man die l-Mannonsäure mit Alkohol

[1]) Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 365, 2204, 3218 [1889].
[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 799, 370 [1890].
[3]) Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3218 [1889].
[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 539 [1891].
[5]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2204 [1889].
[6]) Fogh, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 920 [1892].
[7]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2204 [1889]; **23**, 370 [1890].
[8]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 214 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 239.
[9]) Tollens u. Weber, Zeitschr. f. d. d. Zuckerind. **49**, 954 [1899].

aus[1])[2]). Ferner entsteht diese Säure durch Umlagerung von l-Gluconsäure mit Chinolin bei 140°[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[3]) Das **Lacton** krystallisiert in Nadeln. Schmelzp. 145—150°. Leicht löslich in H_2O, schwer löslich in Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -54,8°$ [1]) (10 proz. Lösung), $[\alpha]_D = -53,2°$[4]). Die Verbrennungswärme ist 616,6 Cal.; die Bildungswärme[5]) 294,2 Cal. Chinolin verwandelt es bei 190° in l-Gluconsäure[1]). HNO_3 in der Wärme gibt l-Mannozuckersäure[6]). Na-Amalgam gibt l-Mannose[7]). JH, mit rotem Phosphor, gibt Oxycapronsäurelacton $C_6H_{10}O_2$ [6]) neben wenig n-Capronsäure.

Derivate: Ca-Salz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3 H_2O$. Feine Nadeln, löslich in warmem H_2O [8]). — **Ba-Salz,** krystallisiert nicht. — **Strychninsalz,** fast unlöslich in kochendem Alkohol. — **Morphinsalz,** löslich in Wasser.

l-Mannonsäureamid $C_6H_{13}NO_6$. Darstellung s. oben. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp. 160° (Zersetzung). Wenig löslich in kaltem, leichter in warmem H_2O, unlöslich in Alkohol, Äther[1]). Mit Platinchlorid wird es gefällt.

l-Mannonsäure-phenylhydrazid $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht aus den Komponenten[9]). Schmelzp. 214—216°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol.

d, l-Mannonsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$$C_6H_{12}O_7.$$

Darstellung: Entsteht beim Vermengen gleicher Teile der Komponenten. Ferner erhält man sie durch Oxydation der d, l-Mannose (s. diese) mittels Brom[10]). Auch durch Umlagerung der d, l-Gluconsäure kann man sie darstellen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nur als **Lacton** bekannt. Dieses bildet lange Nadeln. Schmelzp. 155°. Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol. Geschmack leicht süß. Chinolin bei 140° verwandelt zum Teil in d, l-Gluconsäure[2]). Na-Amalgam liefert d, l-Mannose.

Derivate: Ca-Salz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$. Feine Nadeln, ohne H_2O in der Wärme. — **Strychninsalz.** Feine Nadeln. Beim Erwärmen mit Alkohol tritt Spaltung in die beiden Komponenten ein (l-Salz weniger löslich als d-Salz). — **Morphinsalz.** Erleidet Spaltung wie oben (d-Salz weniger löslich als l-Salz).

d, l-Mannonsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}N_2O_6$. Entsteht aus den Komponenten in der Wärme[10]). Schmelzp. 230°. Weniger löslich in Wasser als die Komponenten. Mit Baryt tritt Spaltung in die Komponenten ein.

d-Talonsäure.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 36,73% C, 6,12% H, 57,15% O.

$$C_6H_{12}O_7.$$

```
    COOH
     |
  OHCH
     |
  OHCH
     |
  OHCH
     |
    HCOH
     |
    CH2OH
```

[1]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3029 [1886].
[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 376, 381 u. 2611 [1890].
[3]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3029 [1886]; **20**, 282, 339 [1887].
[4]) Van Ekenstein u. Jorissen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 383 [1896].
[5]) Fogh, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 920 [1892[.
[6]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 339 [1887].
[7]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2204 [1889]0 **23**, 370 [1890].
[8]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2625 [1890].
[9]) Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2728 [1889].
[10]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 370, 381 [1890].

Darstellung: 1 T. Galaktonsäure, 1 T. Pyridin, 4 T. H_2O werden 2 Stunden bei 150° im Autoklaven erhitzt, dann kocht man mit 2 T. $Ba(OH)_2$, um das Pyridin zu verjagen, fällt den Baryt mit H_2SO_4, sättigt mit $Cd(OH)_2$ in der Wärme. Unveränderte Galaktonsäure fällt als Cd-Salz aus, Cd mit H_2S gefällt, erhitzt. Das Filtrat wird der Krystallisation unterworfen. Talonsäure mit $PbCO_3$ + Pb-Subacetat gefällt; dann Behandlung mit H_2S und Überführung in das Brucinsalz, das mit $Ba(OH)_2$ zerlegt wird[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Gemisch aus Säure und Lacton. Die Drehung ist stark links. Pyridin führt es in d-Galaktonsäure über. Mit HNO_3 erhält man Taloschleimsäure, mit Na-Amalgam d-Talose.

Derivate: Ca-Salz, Sr-Salz, Ba-Salz, Zn-Salz. Sirupös. Leicht wasserlöslich. — **Cd-Salz** $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$. Krystalle, ziemlich leicht löslich. — **Brucinsalz.** Kleine Krystalle. Schmelzp. 132°.

d-Talonsäure-phenylhydrazid $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht aus den Komponenten in der Wärme[1]). Kleine Prismen. Schmelzp. 155° (Zersetzung). Leicht löslich.

Säuren der C_7-Reihe.

α-Rhamnohexonsäure (Rhamnosecarbonsäure).

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_7H_{14}O_7$.

```
   COOH
    |
 OHCH
    |
  HCOH
    |
  HCOH
    |
 OHCH
    |
   CHOH
    |
   CH3
```

Darstellung: 100 g Rhamnose werden in 200 ccm H_2O gelöst, dazu kommen 60 g HCN (50 proz.). 50 ccm des Gemisches werden in verschlossenem Gefäß auf 60° erhitzt; dieses erhitzte Produkt gibt man zu dem übrigen, um die Reaktion in Gang zu bringen. Das Ganze wird dann 5—6 Stunden auf 40° im geschlossenen Gefäß erhitzt. Die überschüssige HCN wird verjagt, das Ganze in 1 l H_2O gegossen, mit $Ba(OH)_2$ behandelt usw.[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure ist sehr unbeständig. Das **Lacton** $C_7H_{12}O_6$ krystallisiert in feinen Nadeln. Schmelzp. 168—169°. Leicht löslich in H_2O, Alkohol, schwer löslich in Äther. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +83,8°$ [3]) (c = 6,4) oder $[\alpha]_D = +86°$ (c = 6,4)[4]). Mit Pyridin bei 150—153° tritt Umwandlung in β-Rhamnohexonsäure ein[5]). Mit HNO_3 wird sie zu Schleimsäure oxydiert (bei 40—45°)[6]). Na-Amalgam liefert Methylhexose oder α-Rhamnohexose[7]) ($C_7H_{14}O_6$). Mit JK und rotem Phosphor bei 127° Umwandlung in n-Hepthylsäure. Mit Formaldehyd erhält man keine feste Verbindung[8]).

Derivate: Ba-Salz $(C_6H_{13}O_7)_2Ba$. Platten, wenig löslich in kaltem H_2O, unlöslich in Alkohol. — **Cd-Salz** $(C_7H_{13}O_7)_2Cd$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem H_2O,

---

1) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3622 [1891]; **27**, 1524 [1894].

2) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1657, 2173 [1888]. — Will u. Peters, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1813 [1888].

3) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3102 [1890].

4) Van Ekenstein u. Jorissen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 383 [1896].

5) Fischer u. Morrel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 382 [1894].

6) W. Mayer u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2434 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 301.

7) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2204 [1889]; **23**, 930 [1890].

8) Weber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2510 [1897].

unlöslich in Alkohol. — **Ca-Salz** $(C_7H_{12}O_7)_2Ca$. Gummös, leicht löslich. — **Brucinsalz.** Krystalle. Schmelzp. 120—123°. Löslich in H_2O, Alkohol.

α-Rhamnohexonsäure-phenylhydrazid $C_7H_{13}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht aus dem Ba-Salz und essigsauren Phenylhydrazin bei 100° [1]). Hexagonale Blättchen. Schmelzp. 210° (Zersetzung). Ziemlich löslich in H_2O.

β-Rhamnosehexonsäure.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_7H_{14}O_7$.

```
  COOH
  |
 HCOH
  |
 HCOH
  |
 HCOH
  |
OHCH
  |
  CHOH
  |
  CH3
```

Darstellung: 100 g α-Rhamnohexonsäurelacton werden mit 80 g Pyridin und 500 ccm H_2O 4 Stunden im Autoklaven bei 150—153° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Baryt bis zur Verflüchtigung des Pyridins gekocht, mit CO_2 gesättigt, eingeengt bis zur Krystallisation. Zuerst scheidet sich das überschüssige α-Salz aus. Dann werden aus dem Rest die Cd-Salze hergestellt und aufs neue zur Krystallisation gebracht; die β-Verbindung bleibt in den Mutterlaugen [1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure verwandelt sich allmählich in das **Lacton** $C_7H_{12}O_6$. Dieses bildet kleine Blättchen. Schmelzp. 134—138°. Leicht löslich in H_2O, Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +43{,}3°$. Mit Pyridin erhitzt beobachtet man teilweise Überführung in die α-Form. Mit HNO_3 erhält man l-Taloschleimsäure. Mit Na-Amalgam ergibt sie denselben Zucker wie die α-Verbindung. (α-Rhamnohexose.)

Derivate: Ca-Salz, Ba-Salz. Amorph. — **Cd-Salz.** Krystallisiert nicht. Leicht löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol. — **Brucinsalz.** Krystalle. Schmelzp. 114—118°. Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Aceton, Äther.

β-Rhamnohexonsäure-phenylhydrazin $C_{13}H_{20}N_2O_6$. Entsteht aus den Komponenten [1]). Krystalle. Schmelzp. 170° (rasch erhitzt). Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol und Aceton.

Fucosehexonsäure.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_7H_{14}O_7$.

Darstellung: 15 g Fucose und 50 g HCN (von 9,65%) werden mit etwas NH_3 zusammengebracht. Nach 4 Tagen ist Braunfärbung eingetreten, die überschüssige Blausäure wird verjagt und mit 22 g $Ba(OH)_2$ neutralisiert; das Ba-Salz wird mit H_2SO_4 zerlegt [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure verwandelt sich gleich in ihr **Lacton** $C_7H_{12}O_6$. Dieses bildet rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp. 160°. Langsam löslich in Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +37{,}8°$ (0,3612 g in 10 ccm H_2O). Bei der Oxydation entsteht keine Schleimsäure [2]).

---

[1]) Fischer u. Morrel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 382 [1894]. — Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2728 [1889].

[2]) W. Mayer u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2434 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 301. — Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2009 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 592.

Derivate: **Ca-Salz** $(C_7H_{13}O_7)_2Ca$. Kleine Tafeln. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. — **Cd-Salz** $(C_7H_{13}O_7)_2Cd + 2\ H_2O$. Nadelbüschel.

Fucohexonsäurephenylhydrazid $C_{19}H_{20}N_2O_6$. Seidenglänzende Blättchen. Schmelzp. 218°. Sehr wenig löslich. In Pyridin zeigen sie keine Drehung [1]).

Fructoseheptonsäure (Lävulose-carbonsäure).

Mol.-Gewicht 226.

Zusammensetzung: 37,16% C, 6,20% H, 56,64% O.

$C_7H_{14}O_8$.

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ C(OH)(COOH) \\ | \\ OHCH \\ | \\ HCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Darstellung: Lävulosesirup (25—30 proz.) wird mit der gleichen Menge HCN (50 proz.) versetzt, einige Tropfen NH_3 hinzugesetzt (Impfen mit einigen Splittern des fertigen Nitrils). Die Krystallmasse wird nach 1 Stunde in Alkohol (92 proz.) gelöst, filtriert, getrocknet. Das Nitril wird mit der doppelten Menge HCl bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, die Flüssigkeit zum Sirup eingeengt unter Hinzufügen von H_2O, dann sättigt man mit Baryt, erhitzt und behandelt mit CO_2 usw. [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure ist nicht beständig. Das **Lacton** bildet farblose Prismen. Schmelzp. gegen 130°. Leicht löslich in H_2O, Alkohol. Die Drehung ist stark nach rechts. HNO_3 führt in eine dreibasische Säure über $C_7H_{10}O_{10}$ [3]), Tetraoxy-butantricarbonsäure. Na-Amalgam reduziert das Lacton zu Fructoheptose [4]). Mit HJ und rotem Phosphor entsteht Methyl-butyl-essigsäure [5]).

Derivate: **Lävulosecarbonsäure-nitril** $C_7H_{13}NO_6$. Darstellung s. oben. Orthorhombische Tafeln. Schmelzp. 110—115°. Leicht löslich in H_2O, weniger in Alkohol und Äther. Die Drehung ist schwach rechts. Rauchende HCl führt in NH_4Cl und Fructoheptonsäure über. Kochendes H_2O zerlegt in gleichem Sinne. Die Verbindung reduziert.

NH_4-Salz $C_7H_{13}O_8NH_4$ [2]), monokline Prismen. — **Ca-Salz** $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$. Gelbes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser. — **Mg-, Cd-, Pb-, Zn-Salz,** alle gummös, leicht wasserlöslich.

Fructoheptonsäure-phenylhydrazid [2]). Schmelzp. 162°. Mit Eisenchlorid färbt es sich in wässeriger Lösung.

α-Galaheptonsäure.

Mol.-Gewicht 226.

Zusammensetzung: 37,16% C, 6,20% H, 56,64% O.

$C_7H_{14}O_8$.

1) W. Mayer u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2434 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 301. — Tollens u. Rorive, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2009 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 592.

2) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3066 [1885]; **19**, 1914 [1886]. — Kiliani u. Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 449 [1890].

3) Düll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 348 [1891].

4) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 930 [1890].

5) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3066 [1885]; **19**, 221 [1886].

COOH
|
CHOH
|
HCOH
|
OHCH
|
OHCH
|
HCOH
|
CH_2OH

Darstellung: Zu einer konz. Galaktoselösung fügt man die theoretische Menge HCN, einige Tropfen NH_3 und verschließt hermetisch. Nach einigen Stunden wird die Masse gelb, erhitzt sich von selbst unter Bildung von α-Galaheptonsäureamid. Nach 12—24 Stunden suspendiert man in H_2O, kocht mit Baryt, bis kein HN_3 mehr entweicht. Das basische Salz wird mit H_2SO_4 zersetzt usw.[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure krystallisiert in weißen Nadeln. Schmelzp. 145° (Umbildung aus Lacton). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in abs. Alkohol. Die Reaktion ist stark sauer; Drehung ist kaum vorhanden. Das **Lacton** $C_7H_{12}O_7$ bildet lange Nadeln. Schmelzp. 147°. Wenig löslich in gewöhnlichem Alkohol, löslich in Methylalkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -52,2°$ [2]) (c = 9,848). Na-Amalgam verwandelt in α-Galaheptose[2])[3]). HJ und roter Phosphor ergeben ein Gemisch von Heptylsäurelacton und freier Heptonsäure[3]). Bei der Oxydation entsteht α-Gala-pentaoxypimelinsäure.

Derivate: **K-Salz** $C_7H_{13}O_8K + 1/2\,H_2O$. Farblose Prismen oder Nadeln. Schmelzp. 110°. — **Ca-Salz.** Gummös, amorph. — **Ba-Salz** $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$. Kleinkrystallinisch, schwer löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +5,5°$ [4]).

α-Galaheptonsäureamid $C_7H_{13}NO_7$. Darstellung s. oben. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp. 194°. Wenig löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol, löslich in warmer Essigsäure. Alkalien und H_2O verseifen[4]).

α-Galaheptonsäure-phenylhydrazid $C_{13}H_{20}N_2O_7$. Farblose Nadeln. Schmelzp. gegen 226°. Ziemlich löslich in kochendem H_2O [4]).

β-Galaheptonsäure.

Mol.-Gewicht 226.

Zusammensetzung: 37,16% C, 6,20% H, 56,64% O.

$C_7H_{14}O_8$.

COOH
|
OHHC
|
HCOH
|
OHCH
|
OHCH
|
HCOH
|
CH_2OH

Darstellung: Entsteht gleichzeitig mit der α-Säure. Man gewinnt sie aus den Mutterlaugen durch Aufkochen mit Baryt; diese Ba-Verbindung, die noch α-Salz enthält, wird

[1]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 286 [1888]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 915 [1888]; **22**, 521 [1889]. — Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 139 [1895].

[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 930 [1890]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 139 [1895].

[3]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 915 [1888].

[4]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 286 [1888].

mit H_2SO_4 zerlegt. Man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der Phenylhydrazide[1]). Die α-Verbindung scheidet sich hierbei zuerst aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Säure wie Lacton krystallisieren nicht. Pyridin bei 140° verwandelt in die α-Verbindung. Durch Oxydation entsteht β-Galapentaoxypimelinsäure, durch Reduktion β-Galaheptose[1]) [2]).

Derivate: Ca-, Ba-, Cd-Salz. Leicht löslich. Krystallisieren nicht. **Pb-Salz** ist krystallinisch.

β-Galaheptonsäure-phenylhydrazid $C_{13}H_{20}N_2O_7$. Kleine Krystalle. Schmelzp. 185°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -6,32°$ (c = 7,597).

α-Glucoheptonsäure, d-Glucosecarbonsäure.

Mol.-Gewicht 226.

Zusammensetzung: 37,16% C, 6,20% H, 56,64% O.

$C_7H_{14}O_8$.

```
  COOH
   |
 HCOH
   |
 HCOH
   |
OHCH
   |
 HCOH
   |
 HCOH
   |
  CH2OH
```

Darstellung: 100 g Glucoseanhydrid, gelöst in 30 g H_2O, werden nach Hinzufügen von 30 g HCN (60%) unter Umschütteln im geschlossenen Gefäß sich selbst überlassen. Nach einer Woche ist die obenaufschwimmende Schicht verschwunden, die Mischung erwärmt sich plötzlich unter Braunfärbung; danach gießt man in H_2O, kocht mit Baryt zur NH_3-Entfernung, neutralisiert mit H_2SO_4 usw. Die alkoholische Lösung läßt nach einigen Tagen α-Glucoheptonsäure ausfallen[3]) [4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure ist sehr unbeständig. Das **Lacton** bildet orthorhombische Prismen, $C_7H_{12}O_7$. Die Reaktion ist neutral. Schmelzp. gegen 145—148°. Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{17,5} = -55,3°$ [4]) [5]), $\alpha_D = -52,6°$ [6]). Die Verbrennungswärme[7]) beträgt 726,9 Cal., die Bildungswärme[7]) 367,5 Cal. HNO_3 führt in d-Pentaoxypimelinsäurelacton[8]) über $C_7H_{10}O_8$. Na-Amalgam reduziert zu α-Glucoheptose[4]). HJ und roter Phosphor bilden ein Gemisch aus Heptolacton und n-Heptylsäure[9]). Elektrolyse ergibt d-Glucose neben einer Ketosäure[10]).

Derivate: Ca-Salz $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$. Amorph. — **Na-Salz** $C_7H_{13}O_8Na$. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +7,20$ (c = 6,5) [6]).

d-Glucoheptonsäure-diformylacetal $C_7H_8O_7(CH_2)_2$. Bildet sich aus Aldehyd und Glucoheptonsäurelacton mit HCl. Es existiert in 2 Formen, die schwer lösliche hat Schmelzp. 280°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -69,5°$; die leichter lösliche hat Schmelzp. 230°, ihre Drehung ist $[\alpha]_D = -101°$; die schwer lösliche Form gibt Na-, Ka-, Ba-Salze in krystallisiertem Zustande[11]).

---

1) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 139 [1895].
2) Fischer u. Morrel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 382 [1894].
3) Schützenberger, Bulletin de la Soc. chim. [2] **36**, 144 [1881]. — Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [2] **43**, 530 [1885]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 767 [1886].
4) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892].
5) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 767 [1886].
6) Van Ekenstein u. Jorissen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 383 [1896].
7) Fogh, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 920 [1892].
8) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1914 [1886].
9) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1128 [1886].
10) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **7**, 528 [1908].
11) Weber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2510 [1897]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **299**, 316 [1898].

α-Glucoheptonsäure-phenylhydrazid $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht aus den Komponenten auf dem Wasserbad[1]). Krystalle. Schmelzp. 171—172°. Löslich in warmem Wasser, wenig löslich in Alkohol.

α-Glucoheptonsäure-bromphenylhydrazid $C_{13}H_{19}BrN_2O_7$ Nadeln. Schmelzp. 180 bis 182°.

β-Glucoheptonsäure.

Mol.-Gewicht 226.
Zusammensetzung: 37,16% C, 6,20% H, 56,64% O.

$C_7H_{14}O_8$.

```
  COOH
   |
OHCH
   |
  HCOH
   |
OHCH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
  CH2OH
```

Darstellung: Sie entsteht aus den Mutterlaugen der α-Verbindung durch Krystallisation mit Brucin (s. oben[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, der allmählich in das krystallisierte **Lacton** übergeht. Dieses bildet feine Nadeln. Schmelzp. 151—152°. Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol. Geschmack leicht süß. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -67{,}7°$ (p = 10,05). Mit Pyridin bei 140° beobachtet man teilweise Umbildung in die α-Komponente. Mit HNO_3 entsteht β-Pentaoxypimelinsäure, mit Na-Amalgam erhält man β-Glucoheptose.

Derivate: Ca-, Ba-Salz. Amorph. — **Cd-Salz** krystallisiert. — **Brucinsalz.** Krystalle. Schmelzpunkt 126°. Löslich in H_2O.

β-Glucoheptonsäure-phenylhydrazid $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2 \cdot (C_6H_5)$. Gelbliche Blättchen. Schmelzp. 150—152° Löslich in H_2O, Alkohol[2]).

d-Mannoheptonsäure, d-Mannosecarbonsäure.

Mol.-Gewicht 226.
Zusammensetzung: 37,16% C, 6,20% H, 56,64% O.

$C_7H_{14}O_8$.

```
  COOH
   |
  CHOH
   |
OHCH
   |
OHCH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
  CH2OH
```

Darstellung: Diese Säure entsteht aus Mannose mittels Cyanhydrinreaktion und einigen Tropfen NH_3. Nach drei Tagen beobachtet man die Bildung von d-Mannoheptonsäureamid (Erwärmen auf 50°). Dann gibt man einen Überschuß von $Ba(OH)_2$ hinzu, kocht auf, gibt H_2O hinzu und leitet CO_2 ein usw.[3]).

---

[1]) Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2728 [1889].
[2]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892].
[3]) Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 365 [1889]. — Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2226 [1890].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure bildet lange Prismen. Schmelzp. 175° (Gasentwicklung). Die Drehung ist leicht links. Ziemlich löslich in H_2O. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad tritt Bildung des Lactons ein. Dieses bildet glänzende Nadeln (Alkohol). Schmelzp. 148—150°. Leicht löslich in H_2O, wenig in Alkohol. Geschmack süß. Seine Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -74° 2'$ (c = 10). Mit HNO_3 bildet sich bei 45° Pentaoxypimelinsäure[1]). Mit Na-Amalgam wird sie reduziert zu d-Mannoheptose und Perseit[2]). Mit JH und rotem Phosphor bildet sich Heptolacton und n-Heptylsäure[3]).

Derivate: Na-Salz $C_7H_{13}O_8Na$. Lange Nadeln. Schmelzp. 220—225°. — **Ca-Salz** $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$. Nadeln. Ziemlich löslich in kochendem Wasser. — **Sr-Salz** $(C_7H_{13}O_8)_2Sr$. Krystalle. — **Ba-Salz** $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$. Körner. Schwer löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol. — **Cd-Salz** $(C_7H_{13}O_8)_2Cd$. Nadeln. Schwer löslich in H_2O. — **Brucinsalz.** Krystalle. Schmelzp. 161°.

d-Mannoheptonsäureamid. Darstellung s. oben. Amorph. Schmelzp. 182—183°[3]).

d-Mannoheptonsäure-phenylhydrazid $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht aus den Komponenten auf dem Wasserbad[4]). Kleine Krystalle. Schmelzp. 220—223°. Etwas löslich in heißem Wasser.

l-Mannoheptonsäure.

Mol.-Gewicht 226.

Zusammensetzung: 37,16% C, 6,20% H, 56,64% O.

$C_7H_{14}O_8$.

```
   COOH
   |
   CHOH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
 OHCH
   |
 OHCH
   |
   CH2OH
```

Darstellung: Sie entsteht aus l-Mannose mit HCN (s. bei d-Mannoheptonsäure)[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure geht beim Erwärmen in das **Lacton** $C_7H_{12}O_7$ über. Krystalle. Schmelzp. 153—155°. Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +75° 15'$. Mit Na-Amalgam wird sie reduziert zu l-Mannoheptose und l-Mannoheptit (l-Perseit).

Derivate: Ba-Salz $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$. Krystallinisch. Wenig löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol.

l-Mannoheptonsäure-phenylhydrazid $C_{13}H_{20}N_2O_7$. Kleine Krystalle. Schmelzp. 220°. (Zersetzung)[5]).

d, l-Mannoheptonsäure.

Mol.-Gewicht 226.

Zusammensetzung: 37,16% C, 6,20% H, 56,64% O.

$C_7H_{14}O_8$.

Darstellung: Diese Säure entsteht 1. aus gleichen Teilen der Komponenten, 2. aus d, l-Mannose durch Cyanhydrinreaktion.

1) Hartmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 190 [1893].

2) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2204 [1889]; **23**, 930 [1889]. — Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2226 [1890].

3) Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 365 [1889]. — Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2226 [1890].

4) Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2728 [1889].

5) Smith, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 182 [1893].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Lacton bildet Krystallnadeln. Schmelzp. 85°. Geschmack süß. Weniger löslich als die Isomeren.

Derivate: Ca-Salz $(C_7H_{13}O_8)_2Ca + H_2O$. Kleine Prismen[1]).

d, l-Mannoheptonsäure-phenylhydrazid $C_{13}H_{20}N_2O_7$. Nadeln. Schmelzp. 225° (Zersetzung)[1]).

Säuren der C_8-Reihe.

α-Rhamnoheptonsäure.

Mol.-Gewicht 240.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_8H_{16}O_8$.

```
   COOH
    |
   CHOH
    |
 OHCH
    |
  HCOH
    |
  HCOH
    |
 OHCH
    |
   CHOH
    |
   CH3
```

Darstellung: 30 g Rhamnohexose werden in 120 ccm H_2O gelöst, 6 g HCN hinzugefügt und in geschlossenem Gefäß sich selbst überlassen. Nach 2 Tagen bildet sich Rhamnoheptonsäureamid. Man erhitzt, kocht mit 45 g $Ba(OH)_2$ usw.[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure selbst ist unbeständig. Das Rhamnoheptonsäurelacton bildet Nadeln. Schmelzp. 160°. Leicht löslich in H_2O, ziemlich löslich in Alkohol, Methylalkohol, unlöslich in Äther. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +55,6°$. Mit Na-Amalgam tritt Reduktion zu Rhamnoheptose ein.

Derivate: Rhamnoheptonsäure-phenylhydrazid $C_8H_{15}O_7 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht aus den Komponenten bei 100°[2]). Feine weiße Nadeln. Schmelzp. 215°. Löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in Alkohol.

d-Galaoctonsäure.

Mol.-Gewicht 256.

Zusammensetzung: 37,50% C, 6,25% H, 56,25% O.

$C_8H_{16}O_9$.

```
   COOH
    |
   CHOH
    |
   CHOH
    |
  HCOH
    |
 OHCH
    |
 OHCH
    |
  HCOH
    |
   CH2OH
```

Darstellung: Entsteht aus α-Galaheptose mit HCN. Zuerst bildet sich das Nitril (Schmelzp. 144—150°), welches sich in der Wärme in das Amid verwandelt (Schmelzp. 50—60°). Mit Baryt usw. bekommt man dann die Säure[3]).

[1]) Smith, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 182 [1893].
[2]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3102 [1890].
[3]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 139 [1895].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure verwandelt sich auf dem Wasserbad in das **Lacton** $C_8H_{14}O_8$. Schmelzp. 220—225°. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +64°$ (c = 4,62). Mit Na-Amalgam wird sie reduziert zu Galaoctose.

Derivate: Ba-Salz $(C_8H_{15}O_9)_2Ba$. Krystallisiert. Wenig löslich.

Galaoctonsäureamid. Krystalle, mit Alkalien Spaltung (s. o.).

Galaoctonsäure-phenylhydrazid $C_8H_{15}O_8 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Krystallinisch. Schmelzp. 235°. Wenig löslich in kaltem, mehr löslich in heißem Wasser[1]).

d-Glucooctonsäure.

Mol.-Gewicht 256.

Zusammensetzung: 37,50% C, 6,25% H, 56,25% O.

$C_8H_{16}O_9$.

```
  COOH
   |
  CHOH
   |
 HCOH
   |
 HCOH
   |
OHCH
   |
 HCOH
   |
 HCOH
   |
  CH2OH
```

Darstellung: Sie bildet sich aus Glucoheptose (20 g), H_2O (100 g) und HCN (20 g) mit einigen Tropfen NH_3. Nach einigen Tagen kocht man auf, behandelt mit Baryt usw.[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es existieren 2 Formen. Die **α-Form** hat ein schwer lösliches Ba-Salz, die **β-Form** ein leichter lösliches. (Konstitution beider Formen noch unbekannt). — **α-Glucooctonsäurelacton.** Krystalle. Leicht löslich in H_2O, weniger in Methylalkohol, noch weniger in Äthylalkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +45,9°$ (p = 10,4). Mit wässerigem Pyridin bei 140° tritt Umwandlung in die β-Form ein. Na-Amalgam verwandelt in α-Glucooctose. — **β-Glucooctonsäurelacton.** Schöne Prismen (Wasser), Nadeln (Alkohol). Schmelzp. 186—188°. Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +23,6°$ (c = 9,4). Mit Na-Amalgam bildet sich β-Glucooctose.

Derivate: α-Ba-Salz $(C_8H_{15}O_9)_2Ba$. Feine Nadeln. Wenig löslich. — **α-Ca-Salz, α-Cd-Salz.** Krystallinisch. Ziemlich löslich. — **β-Ba-Salz.** Gummös.

α-Glucooctonsäure-phenylhydrazid. Farblose Nadeln. Schmelzp. 215° (Zersetzung).

β-Glucooctonsäure-phenylhydrazid. Biegsame Nadeln (Alkohol). Schmelzp. 170—172° (Zersetzung). Leicht löslich in H_2O.

d-Mannooctonsäure.

Mol.-Gewicht 256.

Zusammensetzung: 37,50% C, 6,25% H, 56,25% O.

$C_8H_{16}O_9$.

```
  COOH
   |
  CHOH
   |
  CHOH
   |
OHCH
   |
OHCH
   |
 HCOH
   |
 HCOH
   |
  CH2OH
```

[1]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 139 [1895].

[2]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892].

Darstellung: Diese Säure entsteht aus d-Mannoheptose mit HCN bei Anwesenheit einiger Tropfen NH_3. Das ausgeschiedene Amid wird mit $Ba(OH)_2$ behandelt usw. Zur Reindarstellung führt man die Verbindung in ihr Phenylhydrazid über, welches wieder mit Baryt zerlegt wird[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure ist nicht beständig. Das **Lacton** schmilzt bei 167—170°. Leicht löslich in H_2O, Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -43,6°$ (c = 12). Geschmack süß. Na-Amalgam führt es über in d-Mannooctose[1]).

Derivate: d-Mannooctonsäure-phenylhydrazid $C_{14}H_{22}N_2O_8$. Entsteht aus den Komponenten[1]). Farblose Nadeln. Schmelzp. gegen 243° (Zersetzung). Wenig löslich in warmem H_2O, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol.

Säuren der C_9-Reihe.

Rhamnooctonsäure.

Mol.-Gewicht 270.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,67% H, 53,33% O.

$C_9H_{18}O_9$.

```
   COOH
   |
   CHOH
   |
   CHOH
   |
 OHCH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
 OHCH
   |
   CHOH
   |
   CH3
```

Darstellung: Sie bildet sich aus Rhamnoheptose mit HCN. Bei 40° bildet sich das Amid; nach drei Tagen ist die Reaktion vollendet. Zersetzung mit Baryt usw.[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das **Lacton** bildet farblose Nadeln. Schmelzp. 171—172°. Leicht löslich in H_2O, Alkohol, wenig löslich in Aceton. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -50,8°$ (p = 4,762). Mit Na-Amalgam wird sie reduziert zu Rhamnooctose.

Derivate: Rhamnooctonsäure-phenylhydrazid $C_9H_{17}O_8 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Es entsteht aus den Komponenten auf dem Wasserbad[2]). Feine weiße Nadeln (aus Wasser). Schmelzp. gegen 220° (Gasentwicklung). Schwer löslich in warmem Wasser.

d-Glucononpremsäure.

Mol.-Gewicht 286.

Zusammensetzung: 37,76% C, 6,34% H, 55,90% O.

$C_9H_{18}O_{10}$.

```
   COOH
   |
   CHOH
   |
   CHOH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
 OHCH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
   CH2OH
```

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 930 [1890]. — Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2226 [1889].

[2]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3102 [1890].

Darstellung: Sie bildet sich aus α-Glucooctose mit HCN [1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es existieren 2 Isomere. Nur eines davon ist durch das Ba-Salz rein dargestellt. Das α-Lacton ist sirupös. Mit Na-Amalgam entsteht Gluconnonose.

Derivate: **Ba-Salz.** Kleine Nadeln. Löslich in warmem Wasser. — **Ca-Salz, Cd-Salz.** Gummös.

α-Glucononsäure-phenylhydrazid. Schmelzp. 234°. Wenig löslich in H_2O, kochendem Alkohol.

β-Glucononsäure-phenylhydrazid. Schmelzp. 194°. Leicht löslich in heißem Wasser.

d-Mannononsäure.

Mol.-Gewicht 286.

Zusammensetzung: 37,76% C, 6,34% H, 55,90% O.

$$C_9H_{18}O_{10}.$$

```
  COOH
   |
  CHOH
   |
  CHOH
   |
  CHOH
   |
OHCH
   |
OHCH
   |
 HCOH
   |
 HCOH
   |
  CH2OH
```

Darstellung: Sie entsteht aus Mannooctose mit HCN und einigen Tropfen NH_3. Nach 8 Tagen ist die Abscheidung des Amids beendet. Die Reindarstellung geschieht über das Phenylhydrazid [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: In der Wärme tritt die Bildung der Lactons $C_9H_{16}O_9$ ein. Feine Nadeln. Schmelzp. 175—177°. Leicht löslich in Alkohol, H_2O. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -41°$. Geschmack süß.

Derivate: **d-Mannononsäure-phenylhydrazid** $C_{15}H_{24}N_2O_9$. Kleine farblose Nadeln. Schmelzp. 254°. Wenig löslich in warmem H_2O, löslich in 50 proz. Essigsäure [2]).

Säuren der C_{12}-Reihe.

Lactobionsäure.

Mol.-Gewicht 358.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,19% H, 53,59% O.

$$C_{12}H_{22}O_{12}.$$

Darstellung: 1 T. Lactose wird mit 2 T. H_2O und 1 T. Brom unter Schütteln versetzt. Nach 2 Tagen vertreibt man das überschüssige Brom mit Wasserdampf, sättigt mit $PbCO_3$, filtriert, fügt zum Filtrat Ag_2O und H_2S, dampft ein, löst den Rückstand mit H_2O, fällt mit Bleisubacetat, wäscht das ausgeschiedene Pb-Salz, zersetzt es mit H_2S, konzentriert und fügt Alkohol und Äther hinzu [3]). — Ein Isomeres der Lactobionsäure ist die Galaktosidogluconsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Leicht löslich in H_2O, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Die Lösungen röten Lackmus und zersetzen Carbonate.

[1]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892].

[2]) Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2226 [1890].

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2631 [1888]. — Fischer u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 361 [1889]. — Ruff u. Ollendorf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1806 [1900]. — Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 552 [1899].

Reduziert nicht. Mineralsäuren zerlegen in d-Galaktose und d-Gluconsäure. Mit H_2O_2 und Ferrisalzen oxydiert erhält man Galakto-arabinose $C_{11}H_{20}O_{10}$.

Derivate: Die Salze sind amorph und leicht löslich; nur das basische Pb-Salz ist schwer löslich. **Ca-Salz** $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$. Weißes Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. **Ba-Salz** $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ba$, ähnelt dem vorigen.

Maltobionsäure.

Mol.-Gewicht 358.

Zusammensetzung: 40,00% C, 6,19% H, 53,59% O.

$C_{12}H_{22}O_{12}$.

Darstellung: 1 T. Maltose wird mit 2 T. H_2O und 1 T. Brom bei gewöhnlicher Temperatur belassen. Die sonstige Weiterverarbeitung s. bei Lactobionsäure[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup. Reaktion stark sauer, reduziert nicht. Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. H_2SO_4 spaltet in Glucose und Gluconsäure.

Derivate: Die Salze sind leicht löslich und schwierig krystallisierbar. **Ca-Salz** $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$. Glasige, farblose Masse.

Melibionsäure.

Mol.-Gewicht 358.

Zusammensetzung: 40,22% C, 6,19% H, 53,59% O.

$C_{12}H_{22}O_{12}$.

Darstellung: 60 g Melibiosesirup, 400 ccm Wasser und die berechnete Menge Brom (2 Atome) werden 4 Tage unter häufigem Umschütteln bei 20° stehen gelassen. Das überschüssige Brom wird durch einen Luftstrom verjagt, dann mit $CaCO_3$ neutralisiert (in der Kälte) und filtriert. Die Lösung wird eingeengt, $CaBr_2$ mit Alkohol gefällt; dieses Ausfällen wird mehrere Male wiederholt. Im Rückstand ist das Ca-Salz der Melibionsäure[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure ist noch nicht dargestellt. Sie reduziert nicht und wird mit Mineralsäuren gespalten. Bei der Elektrolyse[3]) erhält man einen C_{11}-Zucker, eine Galaktoarabinose, von der bisher nur das p-Nitrophenylosazon dargestellt werden konnte[2]).

Derivate: **Ca-Salz** $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$. Krystalle (aus Wasser). Die Drehung ist $[\alpha]_D = + 88,60°$ (0,5092 g gelöst in 10 ccm H_2O).

Säuren der C_{13}-Reihe.

Lactosecarbonsäure.

Mol.-Gewicht 388.

Zusammensetzung: 40,21% C, 6,23% H, 53,56% O.

$C_{13}H_{24}O_{13}$.

Darstellung: Diese Säure entsteht aus Lactose und HCN mit nachheriger Behandlung durch Baryt[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Reduziert nicht. H_2SO_4 spaltet in Galaktose und α-Glucoheptonsäure.

Maltosecarbonsäure.

Mol.-Gewicht 388.

Zusammensetzung: 40,21% C, 6,23% H, 53,56% O.

$C_{13}H_{24}O_{13}$.

Darstellung: Wie bei Lactosecarbonsäure[5]).

---

[1]) Fischer u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1941 [1889].
[2]) Neuberg, Scott u. Lachmann, Biochem. Zeitschr. **24**, 162 [1910].
[3]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **7**, 527 [1908].
[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 930 [1890]. — Reinbrecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 197 [1893].
[5]) Reinbrecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 197 [1893].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol. Reduziert nicht. H_2SO_4 spaltet in Glucose und α-Glucoheptonsäure.

Derivate: Die Salze krystallisieren nicht. **Ca-Salz** $(C_{13}H_{23}O_{13})_2Ca$, weiß, amorph.

Säuren der C_{18}-Reihe.

Rhamninotrionsäure.

Mol.-Gewicht 520.
Zusammensetzung: 41,54% C, 6,20% H, 52,26% O.

$$C_{18}H_{32}O_{17}.$$

Darstellung: Diese Säure entsteht bei der Oxydation der Rhamninose mit Brom[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure ist nicht bekannt. Man erhält nur ein Gemenge aus Säure und Lacton. Schmelzp. 125°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -94,3°$ Mit verdünnten Säuren tritt Hydrolyse zu 1 T. d-Galaktonsäure und 2 T. Rhamnose ein[2]).

Derivate: Ca-Salz $(C_{18}H_{31}O_{15})_2Ca$. — **Ba-Salz** $(C_{18}H_{31}O_{15})_2Ba$. Amorph; unlöslich in H_2O.

Mannatrionsäure.

Mol.-Gewicht 520.
Zusammensetzung: 41,54% C, 6,20% H, 52,26% O.

$$C_{18}H_{32}O_{17}.$$

Darstellung: Sie entsteht bei der Oxydation von Manna-trisaccharid mit Brom.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Geschmack gleichzeitig süß und sauer. Das **Lacton** hat die Drehung $[\alpha]_D = +138,7°$. Die Hydrolyse mit verdünnten Säuren liefert 1 T. d-Gluconsäure und 2 T. Galaktose[2]).

Zweibasische Säuren.

Säuren der C_5-Reihe.

d-Trioxyglutarsäure.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 33,33% C, 4,38% H, 62,29% O.

$$C_5H_8O_7.$$

```
  COOH
   |
OHCH
   |
 HCOH
   |
 HCOH
   |
  COOH
```

Darstellung: d-Trioxyglutarsäure entsteht durch starke Oxydation der d-Arabinose mit HNO_3 (s. auch l-Verbindung)[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen (aus Aceton). Schmelzp. 128° Leicht löslich in H_2O, Alkohol, kochendem Aceton. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -22° 9'$ (c = 5).

Derivate: Ca-Salz $C_5H_6O_7Ca + 3 H_2O$. Weißes Pulver. — **Ba-Salz** $C_5H_6O_7Ba$.

---

[1]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 725 [1899].
[2]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1586 [1902].
[3]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1573 [1898]; **32**, 550 [1899].

l-Trioxyglutarsäure.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 33,33% C, 4,38% H, 62,29% O.

$$C_5H_8O_7.$$

```
  COOH
   |
  HCOH
   |
 OHCH
   |
 OHCH
   |
  COOH
```

Darstellung: 1 T. l-Arabinose und $2^1/_2$ T. HNO_3 (D = 1,2) werden mehrere Stunden auf 35° erwärmt; dann erwärmt man auf dem Wasserbade und löst den Sirup in 25 T. H_2O. Jetzt versetzt man mit $CaCO_3$; das Ca-Salz scheidet sich nach einiger Zeit ab (die Mutterlaugen ergeben eine neue Krystallisation). Das Ca-Salz wird mit Oxalsäure zersetzt, aus Alkohol umkrystallisiert[1]). Auch aus d-Sorbose, d-Quercit und Rhamnose entsteht bei der Oxydation l-Trioxyglutarsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Blättchen. Schmelzp. 127°. Bildet kein Lacton. Reduziert nicht. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -22°$ [2]) (p = 9,59).

Das elektrische Leitvermögen für eine 1/52,23 n-Lösung ist 82,21; die Affinitätskonstante ist 0,132 [3]). Beim Glühen mit NH_3 und Zinkstaub tritt deutliche Pyrrolreaktion auf[4]).

Derivate: Ka-Salz $C_5H_6O_7K_2$. Monokline Tafeln. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +9° 5'$ [5]). — **Na-Salz** bildet keine Krystalle. — **NH_4-Salz.** Feine, leicht lösliche Nadeln. — **Ca-Salz** $C_5H_6O_7Ca + 3 H_2O$. Ziegelrote Krystalle, wenig löslich. — **Ba-Salz** $C_5H_6O_7Ba$. Weißer Niederschlag. — **Pb-Salz** $C_5H_6O_7Pb + H_2O$. Weißer Niederschlag. — **Ag-Salz** $C_5H_6O_7Ag_2$. Weißer, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp. gegen 173° (Zersetzung). — **Chininsalz.** Nadeln. Schmelzp. 172°, wenig löslich in Alkohol, leicht in warmem Wasser. — **Brucinsalz.** Nadeln. Schmelzp. unscharf etwas über 175°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -41,67°$ [6]).

d, l-Trioxyglutarsäure.

Mol.-Gewicht 180.
Zusammensetzung: 33,33% C, 4,38% H, 62,29% O.

$$C_5H_8O_7.$$

Darstellung: Sie entsteht aus gleichen Teilen der Komponenten[7]) und bei der Oxydation von d, l-Arabinose.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle (Aceton). Schmelzp. 154,5° (Zersetzung). Leicht löslich in H_2O, Alkohol. Das elektrische Leitvermögen für eine 1/52,55 n-Lösung ist 61,38; die Affinitätskonstante ist 0,069 [3]).

Derivate: Das **Ca-Salz** erweicht in warmem H_2O, ohne sich zu lösen. — **Ka-Salz** $(C_5H_6O_7)_2K_2$. Krystalle.

---

[1]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3006 [1888]. — Kiliani u. Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3276 [1888]; **22**, 517 [1889]. — Will u. Peters, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1697 [1889].

[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1836 [1891]. — Fischer u. Herborn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1961 [1896].

[3]) Ruff u. Roth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 560 [1899].

[4]) Neuberg, Festschr. f. Salkowski S. 271, 1904; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1436.

[5]) Haushofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3280 [1888]. — Kiliani u. Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3276 [1888]; **22**, 517 [1889]. — Will u. Peters, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1697 [1889]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1842 [1891].

[6]) Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 41 [1902].

[7]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 530 [1899].

Ribotrioxyglutarsäure.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 33,33% C, 4,38% H, 62,29% O.

$C_5H_8O_7$.

```
  COOH
   |
OHCH
   |
OHCH
   |
OHCH
   |
  COOH
```

Darstellung: Entsteht durch Oxydation von Ribonsäurelacton mit HNO_3 auf dem Wasserbad. Man löst das Oxydationsprodukt und neutralisiert mit Kreide. Das Ca-Salz wird mit Oxalsäure zersetzt[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, der sich langsam in das krystallisierte **Lacton** $C_5H_6O_6$ verwandelt. Dieses bildet farblose Nadeln. Schmelzp. 170—171° (Zersetzung). Leicht löslich in H_2O, Alkohol, Aceton, wenig löslich in Essigester, unlöslich in Äther. Sie ist inaktiv und reduziert nicht. JH und roter Phosphor reduzieren zu Glutarsäure.

Derivate: Ka-Salz. Krystallisiert nicht oder erst nach sehr langer Zeit. (Unterschied von der Xylotrioxyglutarsäure, s. diese.)

Xylotrioxyglutarsäure.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 33,33% C, 4,38% H, 62,29% O.

$C_5H_8O_7$.

```
  COOH
   |
  HCOH
   |
OHCH
   |
  HCOH
   |
  COOH
```

Darstellung: 1 T. Xylose und $2^1/_2$ T. HNO_3 werden 8 Stunden auf 40° erwärmt, eingeengt, der Sirup wird in 15 T. H_2O gelöst, mit $CaCO_3$ gesättigt, das Ca-Salz wird mit Oxalsäure zersetzt[2]), Die Isorhamnose gibt bei der Oxydation auch Xylotrioxyglutarsäure[1])[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Blättchen. Schmelzp. 152°[1]). Leicht löslich in H_2O, Alkohol, weniger in Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform. Die Trioxyglutarsäure dreht nicht; sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, dagegen Ag-Lösung. Sie bildet kein Lacton. Mit JH und rotem Phosphor erhält man Glutarsäure[4]). Die molekulare Verbrennungswärme[5]) ist 388,7 Cal., die Bildungswärme[5]) 358,2 Cal.

Derivate: Ka-Salz $C_5H_6O_7K_2 + 2\,H_2O$. Kleine hexagonale Tafeln. Löslich in H_2O. Bei 130° wird es wasserfrei[6]). — **Ca-Salz** $C_5H_6O_7 \cdot Ca$. Krystallpulver. Wenig löslich in H_2O. — **Ba-Salz, Pb-Salz, Ag-Salz.** Unlöslich.

[1]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4214 [1891].

[2]) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 318 [1889]. — Allen u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 306 [1890].

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1836 [1891].

[4]) Fischer u. Herborn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1961 [1896].

[5]) Fogh, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 920 [1892].

[6]) Ruff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 559 [1899].

Xylotrioxyglutarsäure-phenylhydrazid. Farblose Blättchen. Schmelzp. 210°. Sehr wenig löslich in H_2O, Alkohol[1]).

Monoformal-xylotrioxyglutarsäure $C_6H_8O_7$. Krystalle. Schmelzp. 242°. Enthält 1 Mol. H_2O, das bei 115° entweicht. Drehung ist nicht vorhanden. Bildet saure und neutrale Salze[2]).

Säuren der C_6-Reihe.

Alloschleimsäure.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$C_6H_{10}O_8$.

```
     COOH
      |
   H—C—OH
      |
   H—C—OH
      |
   H—C—OH
      |
   H—C—OH
      |
     COOH
```

Darstellung: 100 g Schleimsäure werden mit 200 g Pyridin und 1000 ccm H_2O im Autoklaven 3 Stunden auf 140° erhitzt, dann fügt man 200 g $Ba(OH)_2$ hinzu, kocht, um das Pyridin zu verjagen, fügt H_2SO_4 hinzu, um Ba auszufällen, filtriert und engt auf 300 ccm ein. Die ausgeschiedene Schleimsäure wird abfiltriert, jetzt füllt man auf 1000 ccm auf und gibt 140 g Pb-Acetat hinzu. Die Pb-Salze werden in warmem H_2O suspendiert, mit H_2S versetzt, das Filtrat wird konzentriert; mit warmem H_2O wird die Alloschleimsäure herausgelöst (mehrere Male wiederholt). Die Mutterlaugen geben neue Krystallisationen[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln. Schmelzp. 166—171° (Gasentwicklung). Sie ist viel löslicher in H_2O als die Schleimsäure, fast unlöslich in Alkohol. Sie dreht nicht. Beim Erhitzen bildet sich ein **Lacton.** HCl und HBr führen in Dehydroschleimsäure über. Die Verbrennungswärme[4]) beträgt 494,5 Cal., die Bildungswärme[4]) 416,3 Cal.

Derivate: Ka-, Na-, NH_4-, Mg-Salz krystallisieren. Alle in H_2O löslich. **Ca-Salz** $C_6H_8O_8Ca + 1^1/_2\ H_2O$. Krystallinisch. Bei 130° $^1/_2$ Mol. H_2O-Verlust. Nicht löslich in Wasser.

Alloschleimsäure-phenylhydrazid $C_{18}H_{22}N_4O_6$. Feine, farblose Blättchen. Schmelzp. gegen 213°. Fast unlöslich in H_2O, Alkohol.

d-Idozuckersäure.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$C_6H_{10}O_8$.

```
    COOH
     |
    HCOH
     |
   OHCH
     |
    HCOH
     |
   OHCH
     |
    COOH
```

---

1) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1836 [1891].

2) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 181 [1897].

3) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2136, 2683 [1891].

4) Fogh, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 920 [1892].

Darstellung: Sie entsteht durch Oxydation von d-Idonsäure mit HNO_3. Man stellt das schwer lösliche Ca-Salz dar, welches man mit $Cu(NO_3)_2$ in das Cu-Salz verwandelt. Das letztere wird mit H_2SO_4 zersetzt[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert nicht. Drehung stark rechts von über +100°.

Derivate: Cu-Salz $C_6H_8O_8Cu + 2 H_2O$. Blaue Krystalle. **Pb-Salz. Cd-Salz.** Schwer löslich.

l-Idozuckersäure.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$C_6H_{10}O_8$.

```
    COOH
    |
OHCH
    |
  HCOH
    |
OHCH
    |
  HCOH
    |
    COOH
```

Darstellung: Entsteht bei der Oxydation der l-Idonsäure mit HNO_3. Nach der Oxydation sättigt man mit $CaCO_3$ und führt in das Cu-Salz über usw.[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Leicht löslich in H_2O. Die Drehung ist stark links.

Derivate: Cu-Salz $C_6H_8O_8Cu + 2 H_2O$. Blaue Prismen. Wenig löslich in H_2O.

Dibenzal-l-idozuckersäure. Weiße Nadeln. Schmelzp. 211°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -27°$ ($c = 0,4$)[2]).

Isozuckersäure (siehe auch Norisozuckersäure).

Mol.-Gewicht 192.

Zusammensetzung: 37,50% C, 4,20% H, 58,30% O.

$C_6H_8O_7$.

```
COOH
|
CH
|
CHOH
|      >O
CHOH
|
CH
|
COOH
```

Bildung: Aus Eigelbalbumin wird bei der Spaltung mit HBr und nachherigen Oxydation mit HNO_3 Isozuckersäure erhalten[3]).

Darstellung: 30 g Glucosaminchlorhydrat werden in 82 ccm HNO_3 (D = 1,2) gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt bis zur Bildung von NO_2; es werden noch 40 ccm HNO_3 hinzugefügt und unter Schütteln bis zum Sirup verdampft. Man löst in 500 ccm H_2O, neutralisiert mit Kalk, leitet in der Wärme CO_2 ein. Die eingeengte Menge bildet Krystalle von noriso-

---

[1]) Fischer u. Fay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1975 [1895].

[2]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 180 [1900].

[3]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3963 [1904].

zuckersaurem Calcium, vermengt mit Isosaccharaten. Auch aus Chitin mit HNO_3 entsteht Isozuckersäure, ebenso aus Chitosamin. Das Anhydrid der Norisozuckersäure

```
OH · HC     CH · OH
      |      |
HOOC · CH   CH · COOH
         O
```

ist die Isozuckersäure[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombische Krystalle. Schmelzp. 185°. Leicht löslich in H_2O, Alkohol, wenig löslich in Äther. Lange mit H_2O gekocht, geht sie teilweise in Norisozuckersäure über. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +46,1°$, jedoch ist dieselbe oft von dem Gehalt an Norisozuckersäure abhängig. Zeigt Multirotation[1])[2]). Oberhalb 200° in einer CO_2-Atmosphäre verwandelt sie sich in Brenzschleimsäure[1])[3]). Na-Amalgam wirkt nicht ein. JH und roter Phosphor bei 145—150° geben n-Adipinsäure[3]), HCl (Gas) bei 200° führt zur Dehydroschleimsäure; ebenso Oxalsäure.

Nachweis: Isozuckersäure und Norisozuckersäure geben mit Schwefelsäure und Isatin bei 130—140° eine grüngefärbte Lösung (Absorptionsspektrum)[4]).

Derivate: Von Salzen sind bekannt: **Ka-Salze** $C_6H_7O_7K$ und $C_6H_6O_7K_2$. — **NH_4-Salz** $C_6H_6O_7(NH_4)_2$. — **Ca-Salz** $C_6H_6O_7Ca$. — **Sr-Salz** $C_6H_6O_7Sr$. — **Ba-Salz** $C_6H_6O_7Ba$. — **Pb-Salz** $C_6H_6O_7Pb$. — Die entsprechenden norisozuckersauren Salze enthalten je 1 Mol. H_2O mehr und sind oft krystallwasserhaltig.

Diäthylisozuckersäure $C_4H_6O_3 \cdot (COOC_2H_5)_2$. Entsteht aus dem Norisozuckersäureester vom Schmelzp. 73° im Vakuum[1]). Weiße krystallinische Masse. Schmelzp. 101°. Nimmt leicht wieder 1 Mol. H_2O auf (Bildung von Norisozuckersäureester).

Diacetylisozuckersäure $C_4H_4O(C_2H_3O_2)_2(COOH)_2$. Entsteht aus der entsprechenden Norisozuckersäureverbindung bei 100°[1]). Schmelzp. 179°. An der Luft sofort Rückverwandlung in die Norisozuckersäureverbindung vom Schmelzp. 174°.

Diacetyldiäthylisozuckersäure $C_4H_4O(C_2H_3O_2)_2 \cdot (COOC_2H_5)_2$. Entsteht durch kochendes Wasser aus dem Tetraacetylnorisozuckersäureester vom Schmelzp. 47°[1]). Weiße Nadeln. Schmelzp. 49°. Von H_2O wird sie langsam verseift.

Isozuckersäureamid $C_4H_6O_5 \cdot (CONH_2)_2$. Entsteht aus Norisozuckersäureester und alkohol. NH_3[5]). Krystalle. Schmelzp. 226°. Leicht löslich in H_2O, weniger in Alkohol, Äther, fast unlöslich in Chloroform, Benzin. Die Drehung ist $[\alpha]_D$ = gegen $+7,2°$.

Isozuckersäureanilid $C_4H_6O_3(CONHC_6H_5)_2$. Bildet sich, wenn Norisozuckersäureester und Anilin 3—4 Stunden erhitzt werden und darauffolgender Extraktion mit Äther[3]). Weiße Nadeln. Schmelzp. 231°. Wenig löslich in H_2O, Äther, Chloroform, Benzin, löslicher in Alkohol.

Norisozuckersäure.

Mol.-Gewicht 192.

Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$$C_6H_{10}O_8.$$

Darstellung: Sie entsteht aus Isozuckersäure (s. diese)[6]); vgl. hierzu [1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Norisozuckersäure ist frei nicht bekannt, nur in Form ihrer Salze wird sie erhalten. Die Struktur ist noch nicht aufgeklärt. Das Anhydrid (Isozuckersäure, s. diese) ist zweibasisch[6]) und hat die Konstitution

```
OH · HC  — CH · OH
      |     |
HOOC · HC   CH · COOH
         \O/
```

(nach Tiemann).

---

[1]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 241 [1884]; **27**, 118 [1894]. — Fischer u. Andreae, Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2587 [1903]. (Das Vorhandensein von Norisozuckersäure ist zweifelhaft geworden; es handelt sich wahrscheinlich immer um wasserhaltige Derivate der Isozuckersäure.)

[2]) Wegscheider, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1260 [1886].

[3]) Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1257 [1886].

[4]) Tollens u. Yoder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3461 [1901].

[5]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 241 [1884]; **27**, 118 [1894].

[6]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 118 [1894]. — Fischer u. Andreae, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2587 [1903].

Derivate: **K-Salz** $C_6H_9O_8K + 1/2\ H_2O$. Entsteht aus Isozuckersäure mit K_2CO_3. Prismatische Krystalle. Löslich in H_2O. — $C_6H_8O_8K_2$ zerfließlich[1]). — **NH_4-Salz.** Es sind ein neutrales und ein saures Salz bekannt. Krystalle. Das Neutralsalz geht bei 100° in Isozuckersäure über. — **Ca-Salz** $C_6H_8O_8Ca + H_2O$. Krystallinisch. Löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol. — **Sr-Salz** $C_6H_8O_8Sr + H_2O$. Rhomboeder. Leicht löslich. — **Ba-Salz** $C_6H_8O_8Ba + H_2O$. Weiße Nadeln. Leicht löslich. — **Mg-Salz** $C_6H_8O_8Mg + 2\ H_2O$. Weiße Nadeln. — **Zn-Salz** $C_6H_8O_8Zn + 3\ H_2O$. Lange weiße Nadeln. — **Pb-Salz** $C_6H_8O_8Pb + 2H_2O$. Weiße Nadeln. Schwer löslich. — **Cu-Salz** $C_6H_8O_8Cu + 3\ H_2O$. Lange blaue Nadeln. — **Ag-Salz** $C_6H_8O_8Ag_2$. Weißer, krystallinischer Niederschlag. Mit NH_3 erhält man einen Metallspiegel. (Alle diese Salze gehen bei 120—150° in isozuckersaure Salze über[1]).) — **Cinchoninsalz.** Prismen. Schmelzp. 208°. $C_6H_{10}O_8 \cdot (C_{19}H_{22}N_2O)_2 + 2\ H_2O$. Über H_2SO_4 tritt H_2O-Verlust ein. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = + 175°$ (c = 1). — **Chininsalz** $C_6H_{10}O_8 \cdot (C_{20}H_{24}N_2O)_2$. Nadeln. Schmelzp. 207°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = - 125°$ (c = 1). — **Brucinsalz** $C_6H_{10}O_8$ $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2$. Prismen. Schmelzp. 199°[2]).

Norisozuckersäure-dimethylester $C_6H_8O_8(CH_3)_2$. Die Darstellung geschieht aus dem Ca-Salz in methylalkoholischer Suspension durch HCl (Gas). Weiße Nadeln. Schmelzp. 51°. Löslich in H_2O[1]).

Norisozuckersäure-diäthylester $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. 20 g Ca-Salz werden suspendiert in 160 g abs. Alkohol, worauf man HCl einleitet. Dann sättigt man mit $CaCO_3$, verdünnt mit H_2O und schüttelt mit Äther oder $CHCl_3$ aus[1]). Feine Nadeln. Schmelzp. 73°. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzin. Die Drehung ist $[\alpha]_D$ ca. $+35,5°$.

Diacetyl-norisozuckersäure $C_4H_6O_2(C_2H_3O_2)_2(COOH)_2$. Entsteht aus Isozuckersäure und Acetylchlorid[1]). Weiße Nadeln. Schmelzp. 174°. Bei 100° bildet sich Diacetylisozuckersäure.

Tetraacetyl-norisozuckersäure $C_4H_4(C_2H_3O_2)_4(COOH)_2 + H_2O$. Entsteht neben der Diacetylverbindung[1]). Schmelzp. 101°. Warmes Wasser zerlegt in die Komponenten.

Tetraacetyl-norisozuckersäure-diäthylester $C_4H_4(C_2H_3O_2)_4(COOC_2H_5)_2$. Ensteht aus Norisozuckersäure-Diäthylester und Acetylchlorid und nachheriges Ausziehen mit Äther[1]). Weiße Nadeln. Schmelzp. 47°. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther, Chloroform. Mit warmem Wasser beobachtet man Umbildung zu Isozuckersäureester.

Norisozuckersäure-diamid $C_6H_{10}O_5N_2$. Nadeln. Schmelzp. 226°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform. Die Drehung ist etwa $[\alpha]_D = + 7,16°$ (c = 5)[1]).

d-Mannozuckersäure.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$C_6H_{10}O_8$.

```
   COOH
   |
 OHCH
   |
 OHCH
   |
  HCOH
   |
  HCOH
   |
   COOH
```

Darstellung: Sie entsteht durch Oxydation des d-Mannonsäurelactons mit HNO_3 bei 50°. Nach dem Aufhören der Entwicklung roter Dämpfe löst man den Sirup in H_2O, sättigt mit Kreide; das Filtrat von d-Mannozuckersauren-Ca wird mit H_2SO_4 zerlegt usw.

[1]) Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1257 [1886]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 241 [1884]; **27**, 118 [1894].

[2]) Neuberg u. Wolff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3845 [1901].

Man kann auch die Mannose direkt bis zur Mannozuckersäure oxydieren; ebenso den Mannit[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure selbst ist nicht beständig. Das **Di-lacton** krystallisiert in langen Nadeln, $C_6H_6O_6 + 2 H_2O$. (Formel s. bei l-Mannozuckersäure.) Schmelzp. 180—190° (rasch erhitzt). Leicht löslich in H_2O. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +201,8°$ (p = 3,932) oder $[\alpha]_D = +204,8°$ (c = 1)[2]). Das Lacton reduziert Fehlingsche Lösung[3]). Mit HCl + HBr tritt bei 150° Umwandlung in Dehydroschleimsäure ein. Na-Amalgam reduziert zu d-Mannonsäure[1])[3]).

Derivate: **Ca-Salz** $C_6H_8O_8Ca$. Weißes Pulver, wenig löslich. — **Sr-Salz** $C_6H_8O_8Sr$. Weißes Pulver. — **Ba-Salz** $C_6H_8O_8Ba$. Mikroskopische Tafeln. — **Cd-Salz** $C_6H_8O_8Cd$. Krystallpulver, sehr schwer löslich. — **Na-Salz** $C_6H_8O_8Na_2$ hat die Drehung $[\alpha]_D = +10°$ (c = 0,85)[2]).

d-Mannozuckersäure-monophenylhydrazid $C_{12}H_{14}N_2O_6$. Entsteht aus dem Lacton und essigsaurem Phenylhydrazin. Umkrystallisieren aus heißem H_2O. Farblose Nadeln. Schmelzp. 190—191°. Ziemlich löslich in warmem H_2O[4]).

d-Mannozuckersäure-diphenylhydrazid $C_{18}H_{22}N_4O_6$. Entsteht bei einem Überschuß von Phenylhydrazin. Gelbliche Blättchen. Fast unlöslich in warmem H_2O. Schmelzp. 212°[4]).

d-Mannozuckersäure-diamid $C_6H_{12}N_2O_6$. Entsteht aus dem Lacton mit überschüssigem NH_3. Kleine rhomboedrische Krystalle. Schmelzp. 189° (Zersetzung). Mit Alkalien beobachtet man Rückbildung der Komponenten.

l-Mannozuckersäure.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$$C_6H_{10}O_8.$$

```
  COOH
  |
 HCOH
  |
 HCOH
  |
OHCH
  |
OHCH
  |
  COOH
```

Darstellung: 2 T. l-Mannonsäurelacton werden mit 3 T. HNO_3 24 Stunden bei 50° digeriert und dann auf dem Wasserbad nach dem Verdünnen bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe erwärmt. Man löst in wenig Wasser unter Schütteln; in der Kälte erfolgte Krystallisation[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das **Doppellacton** $C_6H_6O_6 + 2 H_2O$,

```
      CO——|                 CO
      |   |                 |
     HCOH O                HCOH
      |   |           O     |
     HC———|           |    HC———|
      |       oder    |     |   |
 ————CH               |————CH   |
      |                     |   O
 O  OHCH                  OHCH  |
 |    |                     |   |
 |  ——CO                    CO——|
```

[1]) Fischer u. Hirschberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3218 [1889]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 204 [1889]; **23**, 218 [1890]; **24**, 539 [1891]. — Wirthle, Diss. Erlangen 1890. — Easterfield, Journ. Chem. Soc. **59**, 806 [1891].

[2]) Van Ekenstein u. Jorissen, Journ. de Pharm. et de Chim. **21**, 383.

[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1836, 2136 [1891].

[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 539 [1891].

[5]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 339, 2710 [1887]; **21**, 1422 [1888].

bildet durchscheinende Nadeln. Bei 100° tritt Krystallwasserverlust ein. Schmelzp. gegen 68° (Hydrat), gegen 180° (Anhydrid). Löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -201°$[1]. Mit Alkalien gibt es eine intensive Rotfärbung. Reduziert Fehlingsche Lösung. HJ und roter Phosphor verwandeln in n-Adipinsäure. Na-Amalgam reduziert zu l-Mannit[2]. Brom greift nicht an.

Derivate: **Ka-Salz** $C_6H_8O_8K_2$. Krystalle, löslich in H_2O. Reduziert nicht mehr[3]. — **Ca-Salz** $C_6H_8O_8Ca + H_2O$. Weißes Pulver. Wenig löslich[3].

Diacetyl-l-mannozuckersäurelacton $C_6H_4O_4 \cdot (C_2H_3O_2)_2$. Entsteht aus l-Mannozuckersäurelacton (Anhydrid) und Essigsäureanhydrid durch wenig konz. H_2SO_4[4]. Rhombische Prismen. Schmelzp. 155°. Unlöslich in H_2O, löslich in warmer Essigsäure.

l-Mannozuckersäure-diamid $C_6H_{12}N_2O_6$. Entsteht aus dem Lacton und wässerigen NH_3. Weißes Krystallpulver. Schmelzp. 190° (Zersetzung). Wenig löslich in H_2O.

l-Mannozuckersäure-monophenylhydrazid $C_{12}H_{14}N_2O_6 + 1/2\ H_2O$. Bildet sich aus den Komponenten in der Kälte. Weißer krystallinischer Niederschlag. Schmelzp. 190—192° (Zersetzung). Leicht löslich in warmem H_2O, Alkohol.

l-Mannozuckersäure-diphenylhydrazid $C_{18}H_{22}N_4O_6$. Entsteht aus den Komponenten in der Wärme (100°)[2]. Mikroskopische, gelbliche Blättchen. Schmelzp. 212—213°. Sehr wenig löslich in H_2O, Alkohol.

d, l-Mannozuckersäure.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$$C_6H_{10}O_8.$$

Darstellung: Entsteht aus gleichen Teilen der Komponenten und durch Oxydation der d, l-Mannosäure[1].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Lacton krystallisiert in langen Prismen. Schmelzp. 190°. Leicht löslich in warmen H_2O, wenig löslich in Alkohol.

Derivate: **d, l-Mannozuckersäurediamid** $C_6H_{12}N_2O_6$. Tafeln. Schmelzp. 183—185° (Zersetzung).

d, l-Mannozuckersäure-monophenylhydrazid $C_{12}H_{14}N_2O_6$. Kleine Krystalle. Schmelzp. 190—195° (Zersetzung). Löslich in warmen Wasser[1].

d, l-Mannozuckersäure-diphenylhydrazid $C_{18}H_{22}N_4O_6$. Farblose Blättchen. Schmelzp. 220—225° (Zersetzung). Fast unlöslich in H_2O[1].

Schleimsäure.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$$C_6H_{10}O_8.$$

```
        COOH
      H—C—OH
     OH—C—H
     OH—C—H
      H—C—OH
        COOH
```

Darstellung und Entstehung: Schleimsäure entsteht bei der Oxydation von Galaktose, Lactose, Raffinose; aus dem Dulcit, Quercit; aus der Galaktonsäure, α-Rhamnohexon-

---

1) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 539 [1891].

2) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2710 [1887]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 370 [1890].

3) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 339, 2710 [1887]; **21**, 1422 [1888].

4) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 524 [1889].

säure; endlich aus den Lävulanen, Galaktanen, vielen Gummiarten usw.[1]). — Zur Darstellung erhitzt man 100 g Milchzucker mit 1200 ccm HNO_3 (D = 1,85) bis auf 200 ccm, gießt in 200 ccm H_2O und läßt krystallisieren.

Nachweis: Die Schleimsäure ist leicht nachweisbar durch ihre Schwerlöslichkeit. Mit $FeCl_3$ gibt sie eine intensiveGelbfärbung[2]).

Physiologische Eigenschaften: Schleimsäure wird in verhältnismäßig großen Mengen vollkommen verbrannt. Der Mensch, sowohl der gesunde wie auch der diabetische, scheidet nach Einnahme von 50 g nichts im Harn aus; ein mittelgroßer Hund verbraucht 20 g vollkommen[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver, klinorhombische, mikroskopische Krystalle. Schmelzp. 213—214° (Zersetzung). Ziemlich löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther. Aus Borsäurelösungen krystallisiert die Säure wieder aus. Die Bildungswärme[4]) beträgt 426,9 Cal. Die Verbrennungswärme ist für 1 g-Mol. 484,7 Cal.[4]). Schleimsäure dreht nicht[5]). Bei 280° Verlust tritt von 3 Mol. H_2O und Bildung von Dehydroschleimsäure und Brenzschleimsäure ein. Auch trockne Destillation liefert Brenzschleimsäure[6]). Mit Pyridin oder Chinolin bei 140° tritt teilweise Umlagerung in Alloschleimsäure ein[7]). Mit HNO_3 bilden sich rac. Weinsäure, Tartronsäure; ebenso mit $KMnO_4$ und anderen Oxydantien[8]). H_2SO_4 und MnO_2 liefern Ameisensäure. Mit Chlor oder Bromwasserstoffsäure erhitzt, erhält man auch Brenzschleimsäure und etwas Furol[9]). Mit BaS im geschlossenen Rohr erhitzt, erhält man α-Thiophencarbonsäure $C_4H_3S \cdot COOH$[10]). Bei der Schmelze mit KOH entsteht Oxalsäure[11]). Na-Amalgam greift nicht an. Schleimsäure reduziert nicht[12]). JH und roter Phosphor verwandeln in Adipinsäure[13]). — **Schleimsäurelacton** $C_6H_8O_7$ (Paraschleimsäure)[14]) entsteht aus der Schleimsäure beim Eindampfen der wässerigen Lösung über freiem Feuer bis auf ein kleines Volumen. Sirup, leicht wasserlöslich. Dreht nicht. In der Kälte einbasisch, in der Wärme zweibasisch. Kochen mit Wasser führt wieder in Schleimsäure über. Na-Amalgam reduziert nur das Lacton, und zwar zuerst zu einer Aldehydsäure $C_6H_{10}O_7$ und fernerhin zu d, l-Galaktonsäure[15]).

---

1) Scheele, 1780. — Fourcroy u. Laugier, Annales de Chim. et de Phys. [1] **72**, 81. — Barth u. Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 96 [1863]. — Fudakowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 42 [1876]. — Kent u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 221 [1885]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 668 [1884]. — Rieschbieth u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2611 [1885]. — Kiliani u. Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 517 [1889]. — Fischer u. Morrel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 382 [1894]. — Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892].

2) Berg, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 882 [1894].

3) O. Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **2**, 53 [1906].

4) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [7] **6**, 145 [1895]. — Stohmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 418 [1892].

5) Richemann u. Dufton, Journ. Chem. Soc. **59**, 750 [1891]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2529 [1882].

6) Klinkhardt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 41 [1882]. — Schwanert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 257 [1861]. — Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 253 [1873]. — Heinzelmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **193**, 184 [1878]. — Tollens u. Kent, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **35**, 44 [1885]. — Olivieri u. Peratoner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 153 [1890]. — Zenoni, Gazzetta chimica ital. **20**, 517 [1890]. — Hill, Amer. Chem. Journ. **25**, 439. — Yoder u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3448 [1901].

7) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 539, 2136 [1891].

8) Carlet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **53**, 343 [1861]. — Hornemann, Journ. f. prakt. Chemie **1889**, 305. — Fischer u. Croßley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 394 [1894].

9) Seelig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1081 [1880]. — Fittig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1198 [1877].

10) Paal u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 456 [1886].

11) Gay-Lussac, Poggend. Annalen **17**, 171. — Hagen, Poggend. Annalen **71**, 531.

12) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 930 [1891].

13) Crum-Brown, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 19 [1863]. — Heinzelmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **193**, 184 [1879].

14) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2136 [1891]. — Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892]. — Richemann u. Dufton, Journ. Chem. Soc. **59**, 570 [1891].

15) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 937 [1890]. — Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892]. — Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 564 [1901].

Gärung: Schleimsäure liefert bei der Gärung Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff[1]).

Dioxyschleimsäure $C_6H_{10}O_{11}$ erhält man aus den Oxydationsprodukten der Schleimsäure durch Ausfällen mit Pb-Salzen und darauffolgender Zersetzung mit H_2S. Krystalle. Schmelzp. 205—207°. Leicht löslich in Wasser, Aceton, Alkohol; die Verbindung ist unbeständig[2]).

Derivate: Na-Salze[2]) $C_6H_9O_8Na + 3^1/_2 H_2O$. — $C_6H_8O_8Na_2 + {}^1/_2 H_2O$. — $C_6H_8O_8Na_2 + 4^1/_2H_2O$. Alle krystallisiert[3]).

K-Salze[4]) $C_6H_9O_8K + H_2O$. Säulen. — $C_6H_8O_8K_2 + {}^1/_2 H_2O$. Krystalle. — $3\,C_6H_9KO_8 \cdot Cr_2O_3 + 6\,H_2O$. Entsteht aus Kaliumbichromat und Schleimsäure[5]).

NH_4-Salze[6]) $C_6H_9O_8NH_4 + H_2O$. — $C_6H_8O_8(NH_4)_2$. Krystallisieren. Das neutrale Salz ist schwerer löslich als das saure. Bei der trocknen Destillation beobachtet man Bildung von Pyrrol, Pyrrolcarbonsäureamid usw.

Hydroxylamin-Salz[7]) $C_6H_{10}O_8(NH_3O)_2$. Krystalle.

Ca-Salz $C_6H_8O_8Ca + 1^1/_2 H_2O$.
Sr-Salz $C_6H_8O_8Sr + H_2O$.
Ba-Salz $C_6H_8O_8Ba + 1^1/_2H_2O$.
} Krystallinische Niederschläge. Frisch dargestellt in CH_3—COOH löslich.

Mg-Salz $C_6H_8O_8Mg + 2\,H_2O$. Krystallinisch, schwer wasserlöslich.

Fe-Salz $C_6H_8O_8Fe + H_2O$. Gelblicher Niederschlag, entsteht aus Eisenvitriol und Schleimsäure.

Al-Salz. Krystallisiert, heiß löslich; neutrales Salz ist amorph, unlöslich.

Pb-Salz $C_6H_8O_8Pb + H_2O$. Weißer, amorpher Niederschlag[8]). Schwer löslich in Wasser.

Cu-Salz $C_6H_8O_8Cu + {}^1/_2 H_2O$. Bläulicher Niederschlag[9]).

Hg-Salz. Weiß, unlöslich[10]).

Ag-Salz $C_6H_8O_8Ag_2$. Weiß, krystallinisch[10]).

Methylaminsalz[11]) $C_6H_8O_8(NH_2CH_3)_2$. Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, bei der trocknen Destillation entsteht Pyrrol. In der Hitze zersetzlich.

Äthylaminsalz[11]) $C_6H_8O_8 \cdot (NH_2C_2H_5)_2 + 8\,H_2O$. Klinorhombische Prismen. Bei der trocknen Destillation entstehen Äthylpyrrol, Diäthyl- und Triäthyl-Carbopyrrolamid.

Amylaminsalz $C_6H_8O_8(NH_2 \cdot C_5H_{11})_2$.

Anilinsalz $C_6H_8O_8(NH_2C_6H_5)_2$[12]). Gelbe Tafeln, leicht löslich in Wasser. Bei der trocknen Destillation entsteht Phenylpyrrol.

Chininsalz $C_6H_{10}O_8(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$. Nadeln[13]).

Cinchoninsalz $C_6H_{10}O_8(C_{19}H_{22}N_2O)_2$. Nadeln[13]).

Strychninsalz $C_6H_{10}O_8(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2$. Lange prismatische Nadeln[13]).

---

1) v. Ciszkiewicz, Diss. Bern 1879.

2) Terraboschi, Journ. Chem. Soc. **95**, 1248 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 972.

3) Haushofer, Jahresber. d. Chemie **1878**, 727. — Johnson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 224 [1855]. — Hagen, Poggend. Annalen **71**, 531. — Malagutti, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **22**, 854 [1845].

4) Schmidt u. Cobenzl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 599 [1884]. — Phelps u. Hale, Amer. Chem. Journ. **25**, 439. — Yoder u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3459 [1901].

5) Sohst u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **245**, 25 [1888].

6) Malagutti, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **22**, 851 [1845]. — Schwanert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 257 [1861]. — Goldschmidt, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 280. — Bell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 935 [1876]; **10**, 1861 [1877]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3216 [1892].

7) Schrötter, Monatshefte f. Chemie **9**, 442 [1888]. — Klein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **97**, 1437 [1883].

8) Krug, Jahresber. d. Chemie **1861**, 368. — Kahlenberg u. Hillyer, Amer. Chem. Journ. **16**, 941.

9) Gmelin, Poggend. Annalen **16**, 55.

10) Heß, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 312.

11) Bell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1861 [1877].

12) Köttnitz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **6**, 138 [1873]. — Lichtenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 937, 2093 [1881].

13) Ruhemann u. Dufton, Journ. Chem. Soc. **59**, 26 [1891].

Schleimsäuredimethylester $C_6H_8O_8(CH_3)_2$. Entsteht aus Methylalkohol und einer schwefelsauren Schleimsäurelösung[1]). Hexagonale Prismen oder Tafeln. Schmelzp. 205°. Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol.

Schleimsäuremonoäthylester $C_8H_{14}O_8 = C_6H_9O_8(C_2H_5) + 3\,H_2O$. Orthorhombische Nadeln. Schmelzp. 190° resp. 195° (Fischer). Reaktion sauer. Leicht löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol[2]). **Saurer Schleimsäureäthylester.** Schmelzp. 175—180°[3]).

Schleimsäurediäthylester $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. Darstellung wie beim l-Methylester oder durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Schleimsäurecalciumlösung; die sich abscheidenden Krystalle enthalten 1 Mol. $CaCl_2$, das durch Lösen in H_2O zu beseitigen ist[4]). Durchscheinende Nadeln. Schmelzp. 158° resp. 172° (Skraup). Leicht löslich in H_2O, kochendem Alkohol, unlöslich in Äther. Durch Na-Amalgam tritt Reduktion zu d, l-Galaktonsäure ein. Mit NH_3 erhält man Schleimsäureamid.

Schleimsäuremonoamylester $C_{11}H_{20}O_8 = C_6H_9O_8(C_5H_{11})$. Entsteht aus Schleimsäure und Amylalkohol durch HCl oder H_2SO_4[5]). Lange durchscheinende Nadeln.

Tetraacetylschleimsäure $C_{16}H_{20}O_{12} = C_6H_4(C_2H_3O_2)_4(COOH)_2 - 2\,H_2O$. Entsteht aus Schleimsäure und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinkchlorür. Umkrystallisieren aus Alkohol[6]). Weiße fluorescierende Nadeln. Schmelzp. 266° (Maquenne), 243° (Skraup). Wenig löslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol. Die Reaktion ist stark sauer. Sie bildet keine Salze.

Tetraacetyldiäthyl-schleimsäureester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_4O_4(C_2H_3O_2)_4(C_2H_5)_2$. Entsteht aus Schleimsäureester und Acetylchlorid in Gegenwart von Na-Acetat oder H_2SO_4. Nadeln. Schmelzp. 177°[7],) 189°[8]). Bei 150° sublimierbar. Wenig löslich in Alkohol, Äther, fast unlöslich in kochendem H_2O. Mit Essigsäure oder HCl erhitzt erhält man Triacetylmonoäthyl-schleimsäurelacton. Die Verbindung bildet Salze[9]).

Triacetylmonoäthyl-schleimsäurelacton $C_{12}H_{18}O_{10}$

$$COOC_2H_5 - CHC_2H_3O_2 - CH - CHC_2H_3O_2 - CHC_2H_3O_2 - CO$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad O \qquad\qquad\qquad}$$

Darstellung s. oben[8])[10]). Schmelzp. 122°. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man Schleimsäureamid, mit Benzylamin Benzylamidotriacetylschleimsäure.

Tetrapropionyldiäthyl-schleimsäureester $C_{22}H_{34}O_{12} = C_6H_4O_4 \cdot (C_3H_5O_2)_4(C_2H_5)_2$. Ensteht aus Propionylchlorid und Schleimsäureester[10]). Krystalle. Schmelzp. 118—120°. Löslich in Alkohol.

Tripropionylmonoäthyl-schleimsäurelacton. Entsteht, wenn Schleimsäureester mit Propionylchlorid im Überschuß unter Druck erhitzt wird[10]). Krystalle. Schmelzp. 59°.

Tetrabenzoyldiäthyl-schleimsäureester $C_{38}H_{34}O_{12} = C_6H_4O_4 \cdot (C_7H_5O_2)_4(C_2H_5)_2$. Entsteht aus Schleimsäureester und Benzoylchlorid[8]). Schmelzp. 124°. Ziemlich löslich in Alkohol.

Schleimsäureamid $C_6H_{12}N_2O_6$. Entsteht aus Schleimsäureester und wässerigem NH_3[2]). Oktaeder. Schmelzp. gegen 220° (Zersetzung). Wenig löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol, Äther. Beim Erwärmen bilden sich H_2O, CO_2, $(NH_4)_2CO_3$ und Pyrrolcarbonsäureamid. Reduziert Ag-Lösung. Mit H_2O bei 130—140° bildet sich schleimsaures NH_3.

---

[1]) Malagutti, Annales de Chim. et de Phys. [2] **63**, 86 [1837]. — Fischer u. Speyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3252 [1895]. — Hollemann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 326 [1898].

[2]) Malagutti, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **22**, 851 [1846]. — Limprecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 253 [1873]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2141 [1891].

[3]) Ferraboschi, Journ. Chem. Soc. **95**, 1248 [1909]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 972.

[4]) Malagutti, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **3**, 122; Annales de Chim. et de Phys. [2] **63**, 86 [1837]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 930 [1890]. — Fischer u. Hertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1247 [1892]. — Fischer u. Speyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3252 [1895]. — Skraup, Monatshefte f. Chemie **14**, 470 [1893].

[5]) Johnson, Journ. f. prakt. Chemie **164**, 157 [1855].

[6]) Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [2] **48**, 719 [1887]. — Skraup, Monatshefte f. Chemie **14**, 470 [1893].

[7]) Werigo, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **129**, 195 [1864].

[8]) Skraup, Monatshefte f. Chemie **14**, 470 [1893]; **19**, 458 [1898].

[9]) Ruhemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3366 [1887].

[10]) Fortner u. Skraup, Monatshefte f. Chemie **15**, 200 [1894].

Schleimsäure-monophenylhydrazid $C_{12}H_{16}N_2O_7$. Entsteht aus den Komponenten[1]). Weiße Tafeln. Schmelzp. 190—195°. Löslich in warmem H_2O.

Schleimsäure-diphenylhydrazid $C_{18}H_{22}N_4O_6$. Entsteht aus den Komponenten in der Wärme[2]). Tafeln. Schmelzp. gegen 240° (Zersetzung). Sehr schwer löslich in H_2O und anderen Lösungsmitteln.

Schleimsaures β-Aminopyridin. Es liefert bei der trocknen Destillation N-Pyridylpyrrol[3]). [Nicotinsynthese.]

d-Zuckersäure.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$C_6H_{10}O_8$.

```
   COOH
    |
   HCOH
    |
  OHCH
    |
   HCOH
    |
   HCOH
    |
   COOH
```

Darstellung:[4]) Man löst 100 g Stärke in 100 ccm H_2O, gießt nach dem Aufkochen in 500 ccm HNO_3 (D = 1,15), erhitzt bis zur Bildung rotbrauner Dämpfe, erniedrigt die Temperatur dann auf 70°; der braune Sirup wird in H_2O gelöst, in der Wärme mit K_2CO_3 neutralisiert und mit $CH_3 \cdot COOH$ übersättigt. Das ausgeschiedene K-Salz wird aus Wasser umkrystallisiert. Man verwandelt in das Ag-Salz, welches man mit HCl zerlegt, um die freie Säure zu erhalten[5]). Sie entsteht bequemer aus dem Bleisalz durch H_2S[6]). Auch aus Gluconsäure[7]), Glucuronsäure[8]), Gulonsäure[9]), aus Maltose[10]), Sacharose[11]), Raffinose, arabischem Gummi usw. entsteht bei der Oxydation Zuckersäure. Auch tritt diese Säure manchmal bei der Oxydation von Eiweißstoffen auf (Eigelbalbumin)[12]). Daneben entsteht eine Carbonylsäure[12]). Bei Gegenwart von Uran- oder Eisensalzen entstehen im Sonnenlicht stark reduzierte Abbauprodukte; ebenso bei Elektrolyse[13]).

Physiologische Eigenschaften: Zuckersäure wird vom normalen Organismus sehr vollständig verbrannt[14]), manchmal jedoch nur bis zur Oxalsäure, die dann mit dem Harn ausgeschieden wird[15]). Normale Menschen verbrennen 20—50 g, Diabetiker 30—40 g, ein pankreasdiabetischer Hund 10 g[6]).

---

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2136 [1891].

[2]) Bulow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **236**, 194 [1886]. — Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [2] **48**, 719 [1887].

[3]) Pictet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 860 [1903].

[4]) Guérin, Annales de Chim. et de Phys. [2] **49**, 824; **52**, 318; **65**, 332. — Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **21**, 1; Journ. f. prakt. Chemie **9**, 257; **15**, 480. — Heß, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **26**, 1; **30**, 302. — Thaulow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **27**, 113. — Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **63**, 1 [1846]; **113**, 4 [1860]. — Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 183; Poggend. Annalen **61**, 315; **105**, 235; **106**, 93; **111**, 165, 291 [1861].

[5]) Sohst u. Tollens, Chem.-Ztg. **11**, 99 [1887]. — Sohst, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **245**, 2 [1888]. — Beiley, Chem. News [1882].

[6]) Mayer, Biochem. Centralbl. **1**, 88 [1902]; Chem. Centralbl. **1903**, 475; Zeitschr. f. klin. Medizin **47**, 68 [1902].

[7]) Honig, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **1878**, 704.

[8]) Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3148 [1886].

[9]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 527 [1891]. — Gans u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 215 [1888]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2148 [1888].

[10]) Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 335 [1883].

[11]) Heintz, Poggendorffs Annalen **111**, 165 [1861].

[12]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2594 [1901]; Biochem. Zeitschr. **28**, 355 [1910].

[13]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 305 [1908]; **17**, 270 [1909]; **29**, 279 [1910].

[14]) Pohl, Chem. Centralbl. **1896**, II, 388; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 413 [1896].

[15]) Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **2**, 53 [1906].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure bildet einen Sirup; die Lösungen bilden nach längerer Zeit Krystalle vom **Lacton** $C_6H_8O_7$. Dieses ist wahrscheinlich das γ-Lacton $COOH \cdot CHOH \cdot CH \cdot (CHOH)_2 \cdot C = O$ (mit —O— Brücke). Das Lacton hat den Schmelzp. 130—132°. Die Säure ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther. Das Lacton ist leicht wasserlöslich. Die freie Säure dreht schwach rechts, das Lacton hat $[\alpha]_D = +37,9°$ (frisch bereitet), nach einigen Wochen $[\alpha]_D = +22,5°$ [1]). Durch Uranylsalze wird die Drehungsrichtung umgekehrt. Durch Wismutnitrat und Natronlauge wird die Drehung außerordentlich erhöht. Ein Maximum der Drehung wird erreicht bei 1 T. Zuckersäure und 2—3 T. $Bi(NO_3)_3$ und 12 T. NaOH. $[\alpha]_D$ erreicht dann einen Wert von über 500 Einheiten [2]). — Trockne Destillation zerlegt in CO_2 und Brenzschleimsäure. HNO_3 liefert racemische Weinsäure und d, l-Weinsäure [3]). $KMnO_4$ gibt Oxalsäure und d-Weinsäure, H_2SO_4 und MnO_2 Ameisensäure [4]). Zuckersäure reduziert Ag-Lösung, nicht dagegen Fehlingsche Lösung [5]). Na-Amalgam reduziert das Lacton zuerst zu Glucuronsäure, dann zu Gulonsäure [6]). JH und roter Phosphor geben n-Adipinsäure [7]). HCl bei 150° zersetzt zu Dehydroschleimsäure und Pyroschleimsäure [8]).

Derivate: Ka-Salze. 1. Saures Salz $C_6H_9O_8K$. Kleine weiße Nadeln, wenig löslich in kaltem H_2O. Drehung leicht rechts. Mit Antimonsalzen erhält man daraus eine brechweinsteinähnliche Verbindung. 2. Neutrales Salz $C_6H_8O_8K_2$, Nadeln, leicht löslich [9]). Die Drehung ist $[\alpha]_D = +12,60$ (c = 6) [1]). — **Na-Salze** $C_6H_9O_8Na$ und $C_6H_8O_8Na_2$. Leicht löslich, schwierig krystallisierbar. — **NH_4-Salze** $C_6H_9O_8NH_4$. Quadratische Prismen. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +5,8°$ (c = 2,03). Wasserlöslich [10]). $C_6H_8O_8(NH_4)_2$, krystallisiert nicht. Bei der trocknen Destillation Pyrrolbildung. — **Ca-Salz** $C_6H_8O_8Ca + H_2O$. Krystallinisch, frisch in Essigsäure löslich. — **Sr-Salz** $C_6H_8O_8Sr + 1^1/_2 H_2O$ und $(C_6H_9O_8)_2Sr + 1^1/_2 H_2O$. Krystallinisch. — **Ba-Salz** $C_6H_8O_8Ba$. Krystallinisch, wenig löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol. — **Mg-Salz** $C_6H_8O_8Mg + 3 H_2O$. Mikroskopische Prismen, wenig wasserlöslich. — **Zn-Salze** $C_6H_8O_8Zn$ [11]) — $C_6H_8O_8Zn + H_2O$ [12]) — $C_6H_8O_8Zn + {}^1/_2 H_2O$ [13]) — $C_6H_8O_8Zn + 3 H_2O$ [14]). Krystallinisch, wenig löslich. — **Cd-Salz** $C_6H_8O_8Cd$. Krystallinisch [15]). — **Pb-Salze** $C_6H_8O_8Pb$ — $C_6H_8O_8Pb + PbCl_2$ [12]) [16]). — **Bi-Salz** $C_6H_4O_8Bi_2 + 2 H_2O$. Amorphe Flocken [12]). — **Cu-Salz.** Wasserlöslich. — **Cr-Salz.** Prismen. — **Hg-Salz.** Fast unlöslich. — **Ag-Salz** $C_6H_8O_8Ag_2$. — **Uranylsalze,** stark rechtsdrehend [17]). — **Cinchoninsalz** $C_6H_{10}O_8 \cdot (C_{19}H_{22}N_2O)_2$. Nadeln oder Knollen. Oberhalb 230° Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform.

---

1) Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 355 [1883]. — Carlet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **53**, 343 [1861]. — Van Ekenstein u. Jorissen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 383 [1896].

2) Großmann, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1905**, 1058; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1625.

3) Heintz, Poggend. Annalen **111**, 165, 291 [1861]; Journ. f. prakt. Chemie **181**, 134 [1861]. — Hornemann, Journ. f. prakt. Chemie **189**, 305 [1864]. — Thompson u. Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 1 [1860].

4) Fischer u. Croßley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27** 394, [1894].

5) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2529 [1881].

6) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2204 [1889]; **23**, 930 [1890]; **24**, 521 [1891].

7) de la Motte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1571 [1879].

8) Sohst u. Tollens, Chem.-Ztg. **11**, 99 [1887]. — Schrötter, Monatshefte f. Chemie **9**, 442 [1888]. — Hill, Amer. Chem. Journ. **25**, 439. — Yoder u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3448 [1901].

9) Klein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **97**, 1437 [1883]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **41**, 20 [1884]. — Heintz, Poggendorffs Annalen **111**, 165. — Sohst u. Tollens, Chem.-Ztg. **11**, 99 [1887].

10) Herzfeld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 335 [1883]. — Sohst u. Tollens, Chem.-Ztg. **11**, 99 [1887]. — Bell u. Lapper, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1961 [1877]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3057 [1893].

11) Thaulow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **27**, 113.

12) Heintz, Poggendorffs Annalen **111**, 165 [1861].

13) Heß, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **26**, 1.

14) Guérin-Varry, Annales de Chim. et de Phys. [2] **52**, 318.

15) Baltzer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 237 [1867].

16) Hollemann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 323 [1898].

17) Kahlenberg u. Hillger, Amer. Chem. Journ. **16**, 94 [1894].

Äther, Essigester, Aceton. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +152°$ (c = 1). — **Chininsalz** $C_6H_{10}O_8 \cdot (C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$. Nadeln. Schmelzp. 174°[1]). Krystallinisch, löslich in NH_3 [2]).

d-Zuckersäurediäthylester $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. Entsteht durch Einleiten von HCl in äthylhaltiges Ca-Saccharat. Das sich abscheidende Salz $2\,C_6H_8O_8(C_2H_5)_2 + CaCl_2$ löst man in wenig H_2O und zersetzt mit H_2SO_4 [3]). Krystallisiert. Löslich in H_2O, Alkohol, wenig löslich in Äther. Geschmack bitter. Durch Wasser wird er verseift.

Diacetyl-d-zuckersäurelacton $C_{10}H_{14}O_{12} = C_6H_8O_8(C_2H_3O_2)_2$. Entsteht aus dem Ester und Acetylchlorid und aus der sirupösen Zuckersäure und Essigsäureanhydrid (mit etwas $ZnCl_2$) [4]). Weiße Flitter. Schmelzp. 189°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol und Äther.

Tetraacetyldiäthyl-d-zuckersäureester $C_{14}H_{20}O_6 = C_6H_4O_4(C_2H_3O)_2(C_2H_5)_2$. Monokline Krystalle. Schmelzp. 61°. Unlöslich in H_2O. Leicht löslich in Alkohol oder Äther [5]).

d-Zuckersäureamid $C_6H_{12}N_2O_6$. Entsteht durch Einleiten von NH_3 in eine ätherisch-alkoholische Lösung von Zuckersäureäthylester [6]). Blättchen oder Prismen. Löslich in H_2O, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

d-Zuckersäure-diphenylhydrazid $C_{18}H_{22}O_6H_4 = C_6H_8O_6N_4H_4(C_6H_5)_2$. Entsteht aus den Komponenten auf dem Wasserbad [7]). Farblose oder leicht gelbliche Tafeln. Schmelzp. gegen 210° (Gasentwicklung). Unlöslich in H_2O, Alkohol, Äther, löslich in alkoholischer Natronlauge. Mit $FeCl_3$ und H_2SO_4 ergibt das Hydrazid eine rote Farbe.

Monobenzal-d-zuckersäure. Weiße Krystalle. Schmelzp. 215°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +84°$ (c = 0,4) [8]).

Monoformal-d-zuckersäurelacton $C_7H_8O_7 = C_6H_6(CH_2)O_7 - H_2O$. Entsteht, wenn zuckersaures Kalium (20 g) mit Formaldehyd (50 g, 40 proz.) und HCl (50 g) auf dem Glycerinbad erhitzt wird. Nach einigen Wochen wird die Masse umkrystallisiert. — Lange Nadeln. Schmelzp. 114 bis 116°. Nach dem H_2O-Verlust (bei 100°) hat sie den Schmelzp. 176—178°. Mit Alkalien tritt leicht Zersetzung ein. Diese Verbindung bildet leicht Salze [9]).

Diformal-d-zuckersäure $C_8H_{10}O_8$. Entsteht beim Zusammenschmelzen von Zuckersäurelacton mit Trioxymethylen. Krystalle. Schmelzp. 103°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -102°$ (c = 0,4). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther [10]).

Triformal-d-zuckersäure $C_9H_{10}O_8$

$$\begin{array}{ccccccc} O = C & — & CH — CH & — & CH — CH & — & C = O. \\ | & & | \quad\quad | & & | \quad\quad | & & | \\ O \cdot CH_2 \cdot O & & O \cdot CH_2 \cdot O & & O \cdot CH_2 \cdot O & & \end{array}$$

Entsteht beim Erwärmen von Zuckersäure, Trioxymethan und Chloroform resp. Benzol im Bombenrohr auf 150°. Öl. Löslich in Wasser, Benzol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +62°$ (c = 0,4) [11]).

1) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3466 [1901].

2) Tollens u. Gans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2149 [1888].

3) Heintz, Poggendorffs Annalen **111**, 165 [1861].

4) Baltzer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 241 [1869]. — Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [2] **48**, 719 [1887].

5) Baltzer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 237 [1869]; Annales de Chim. et de Phys. [4] **18**, 411 [1869].

6) Heintz, Poggend. Annalen **106**, 93 [1859].

7) Fischer u. Paßmore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2728 [1889]. — Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [2] **48**, 719 [1887].

8) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 305 [1899].

9) Tollens u. Henneberg, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **46**, 274 [1896]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **292**, 40 [1896]. — Tollens u. Weber, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **49**, 954 [1899].

10) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **21**, 310 [1902].

11) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 331 [1901].

l-Zuckersäure.

Mol.-Gewicht 210.
Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$$C_6H_{10}O_8.$$

```
  COOH
   |
 OHCH
   |
 HCOH
   |
 OHCH
   |
 OHCH
   |
  COOH
```

Darstellung: Entsteht durch Oxydation von l-Gluconsäure mit HNO_3 oder durch Oxydation der Mutterlauge von synthetischem l-Mannonsäurelactonsirup[1]). Ferner entsteht sie bei der Oxydation von l-Gulose[1]).

Derivate: **K-Salz** $C_6H_9O_8K$. Farblose Nadeln, wenig löslich in H_2O. Drehung schwach links. — **Ag-Salz** $H_6H_8O_8Ag_2$. Weiße Flocken. — **Ca-Salz** $C_6H_8O_8Ca + 4 H_2O$. Bei 105° verliert es Wasser[2]) [3]).

l-Zuckersäure-di-phenylhydrazid $C_{18}H_{22}O_6N_4$. Entsteht aus den Komponenten auf dem Wasserbad[1]). Gelbliche Tafeln. Schmelzp. gegen 213—214° (Zersetzung).

d, l-Zuckersäure.

Mol.-Gewicht 210.
Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$$C_6H_{10}O_8.$$

Darstellung: Entsteht aus gleichen Teilen der Komponenten oder durch Oxydation von d, l-Gluconsäure mit HNO_3.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Drehungsvermögen ist nicht vorhanden

Derivate: **K-Salz** $C_6H_9O_8K$. Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem H_2O.

d, l-Zuckersäure-di-phenylhydrazid $C_{18}H_{22}O_6N_4$. Blättchen. Schmelzp. gegen 209 bis 210°.

d-Taloschleimsäure.

Mol.-Gewicht 210.
Zusammensetzung: 34,28% C, 4,80% H, 60,92% O.

$$C_6H_{10}O_8.$$

```
  COOH
   |
 OHCH
   |
 OHCH
   |
 OHCH
   |
 HCOH
   |
  COOH
```

Darstellung: Entsteht durch Oxydation von Talonsäure mit HNO_3 auf dem Wasserbad. Man führt in das Ca-Salz über, das man mit Oxalsäure zersetzt[4]).

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2611 [1890]. — Fischer u. Stahel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 534 [1891].
[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2611 [1890].
[3]) Fischer u. Stahel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 528 [1891].
[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3622 [1891].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Blättchen. Schmelzpunkt gegen 158° (Zersetzung). Leicht löslich in H_2O, kochendem Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzin. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +29,4°$ (p = 3,84). Mit Pyridin tritt teilweise Umlagerung zu Schleimsäure ein. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wohl aber alkalische Silbermischung.

Derivate: Ca-Salz $C_6H_8O_8Ca$. Schwer löslich, schmilzt in kochendem Wasser. Die Drehung wechselt von +3,25° bis +1° (wahrscheinlich verursacht durch Lactonbildung). — **Na-Salz.** Leicht löslich, sirupös. — **Ka-Salz** CaH_9O_8K. Sirup. — **Ag-Salz.** Sehr zersetzlich.

d-Taloschleimsäure-phenylhydrazid $C_{18}H_{22}O_6N_4$. Farblose Blättchen. Schmelzp. gegen 185—190°. Ziemlich wenig löslich[1]).

l-Taloschleimsäure.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 34,82% C, 4,80% H, 60,92% O.

$C_6H_{10}O_8$.

```
  COOH
   |
 HCOH
   |
 HCOH
   |
 HCOH
   |
OHCH
   |
  COOH
```

Darstellung: Sie entsteht aus β-Rhamnohexonsäure durch Oxydation mit verdünnter HNO_3 bei 45—50°. Die eingeengte Flüssigkeit wird mit $CaCO_3$ gesättigt; das Ca-Salz wird mit Oxalsäure zersetzt. Umkrystallisieren aus Aceton[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20}$ = ungefähr —33° 9′. Mit Pyridin erhitzt, erhält man teilweise Umlagerung in Schleimsäure.

Derivate: Ca-Salz $C_6H_8O_8Ca$. Schmilzt in kochendem H_2O. Wenig löslich. Die Drehung sinkt von —4,35° bis zu —1° (0,5976 g Ca-Salz gelöst in 3,8 ccm HCl).

l-Taloschleimsäure-phenylhydrazid. Glänzende Blättchen. Schmelzp. gegen 185°. Leicht löslich in warmem Wasser[1]).

Säuren der C_7-Reihe.

α-Galapentaoxypimelinsäure (Carboxygalaktonsäure, α-Galaheptondisäure).

Mol.-Gewicht 240.

Zusammensetzung: 35,00% C, 5,03% H, 59,97% O.

$C_7H_{12}O_9$.

```
  COOH
   |
  CHOH
   |
 HCOH
   |
OHCH
   |
OHCH
   |
 HCOH
   |
  COOH
```

Darstellung: Entsteht durch Oxydation von α-Galaheptonsäure mit HNO_3 bei 50°. Man entfernt Oxalsäure genau mit $CaCO_3$, neutralisiert mit KOH und setzt einen Über-

[1]) Fischer u. Morrel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 27, 382 [1894].

schuß von Essigsäure hinzu. Das saure K-Salz krystallisiert aus dem Filtrat nach 24 Stunden. Man führt über in das Cd-Salz, das, mit H_2S zerlegt, die freie Säure liefert. Entsteht ferner auch durch Oxydation mittels Brom von Aldehydgalaktonsäure[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Prismen. Schmelzp. 171°. Wenig löslich in H_2O. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +15,08°$ (c = 6,87)[2]).

Derivate: Ka-Salz $C_7H_{11}O_9K + 1^1/_2\,H_2O$. Biegsame Nadeln. — **Ba-Salz** $C_7H_{10}O_9Ba + 3\,H_2O$. Krystallinisch. — **Cd-Salz** $C_7H_{10}O_9Cd + 2\,H_2O$. Weiße Nadeln. Sehr schwer löslich in H_2O. — **Na-Salz** $C_7H_{19}O_9Na$. Weiße Krystalle. — **Pb-Salz.** Weiße Krystalle.

β-Galapentaoxypimelinsäure (β-Galaheptondisäure).

Mol.-Gewicht 240.
Zusammensetzung: 35,00% C, 5,03% H, 59,97% O.

$C_7H_{12}O_9$.

```
    COOH
     |
HO · HC
     |
    HCOH
     |
  OHCH
     |
  OHCH
     |
    HCOH
     |
    COOH
```

Darstellung: Sie entsteht aus β-Galaheptonsäure mit HNO_3 [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, der leicht ins Lacton übergeht.

Derivate: Ca-Salz $C_7H_{10}O_9Ca + 2\,H_2O$. Krystallinisch, bei 130° wird es wasserfrei. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +2,7°$ (0,422 g + 44 ccm HCl von 5% im 100 mm-Rohr).

α-Glucopentaoxypimelinsäure.

Mol.-Gewicht 240.
Zusammensetzung: 35,00% C, 5,03% H, 59,97% O.

$C_7H_{12}O_9$.

```
    COOH
     |
    HCOH
     |
    HCOH
     |
  OHCH
     |
    HCOH
     |
    HCOH
     |
    COOH
```

Darstellung: Entsteht bei der Oxydation von α-Glucoheptonsäurelacton mit dem gleichen Teile HNO_3 bei 40°. Nach 24 Stunden gießt man in Wasser, sättigt mit $CaCO_3$, kocht und filtriert. Das Ca-Salz wird mit Oxalsäure zersetzt[3]). Die Säure entsteht auch durch Anlagerung von HCN an d-Glucuronsäure[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Lacton ist krystallisiert. Schmelzp. 143°. Sehr löslich in H_2O, etwas weniger löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Die Verbindung ist optisch inaktiv.

---

[1]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 521, 1385 [1889].
[2]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 139 [1895]. — Fischer u. Morrell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 382 [1894].
[3]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1916 [1886].
[4]) Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 97 [1905].

Derivate: Ca-Salz $C_7H_{10}O_9Ca + 4 H_2O$. — **Ba-Salz** $C_7H_{10}O_9Ba + 3 H_2O$. In Anwesenheit von NH_3 erhält man mit $CaCl_2$, $BaCl_2$, $AgNO_3$, Pb-Acetat, $Cd(NO_3)_2$ Niederschläge, die sich im Überschuß des Ammonsalzes, z. T. aber auch des Fällungsmittels leicht lösen[1]).

β-Glucopentaoxypimelinsäure.

Mol.-Gewicht 240.
Zusammensetzung: 35,00% C, 5,03% H, 59,97% O.

$C_7H_{12}O_9$.

```
  COOH
OHCH
 HCOH
OHCH
 HCOH
 HCOH
  COOH
```

Darstellung: Entsteht durch Oxydation der β-Glucoheptonsäure mit HNO_3 [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Lacton $C_7H_{10}O_8$ bildet Prismen oder Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp. gegen 177° (Gasentwicklung). Leicht löslich in H_2O, Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +68,5°$

Derivate: Ca-Salz. Krystallinisch. Schwer löslich in H_2O.

d-Mannopentaoxypimelinsäure.

Mol.-Gewicht 240.
Zusammensetzung: 35,00% C, 50,3% H, 59,97% O.

$C_7H_{12}O_9$.

```
  COOH
  CHOH
OHCH
OHCH
 HCOH
 HCOH
  COOH
```

Darstellung: Entsteht durch Oxydation von d-Mannoheptonsäurelacton mit HNO_3 bei 40—45° [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Leicht wasserlöslich.

Derivate: Ca-Salz $C_7H_{10}O_9Ca + 4 H_2O$. Pulver, krystallinisch. Wenig löslich in H_2O.

d-Mannopentaoxypimelinsäure-diäthyläther $C_7H_{10}O_9(C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzpunkt 166°. Löslich in H_2O, kochendem Alkohol, unlöslich in Äther.

d-Mannopentaoxypimelinsäure-phenylhydrazid. Krystalle. Schmelzp. 225° [3]).

Pentaoxypimelinsäure unbekannter Konfiguration,

$C_7H_{12}O_9$, entsteht bei der Oxydation von 2-Aminoglucoheptonsäure[4]) mit HNO_3.

Calciumsalz $C_7H_{10}O_9Ca$ (im Original Druckfehler) krystallisiert in Blättchen; löslich in Wasser.

---

[1]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1916 [1886].
[2]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 64 [1892].
[3]) Hartmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 190 [1893].
[4]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4020 [1902]. — Neuberg u. Wolff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 618 [1903].

Aldehydsäuren.

d-Glucuronsäure.

Mol.-Gewicht 194.

Zusammensetzung: 37,11% C, 5,19% H, 57,70% O

$$C_6H_{10}O_7.$$

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ HCOH \\ | \\ OHCH \\ | \\ HCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Vorkommen: d-Glucuronsäure kommt frei nicht vor; als gepaarte Glucuronsäure ist sie in der Natur sehr weit verbreitet. Sie tritt besonders nach Eingabe hydroxylhaltiger Verbindungen (Phenol usw.) im Harne auf. Auch das Blut enthält immer gepaarte Glucuronsäure[1]). Als Mg-Salz der Euxanthinsäure ist sie in der Malerfarbe „Jaune indien" enthalten[1]). Im Pflanzenreiche war ihr Vorkommen zuerst im Traganth vermutet[2]). Bei der Spaltung der Glycyrrhizinsäure mit H_2SO_4 ist Glucuronsäure aufgefunden[3]).

Bildung: d-Glucuronsäure entsteht synthetisch durch Reduktion des Zuckersäurelactons (s. dieses) in leicht saurer Lösung mit Na-Amalgam (2,5 proz.)[4]).

Darstellung: a) Man kocht Campherglucuronsäure 2 Stunden mit HCl, sättigt dann mit $PbCO_3$, fällt mit Alkohol und zerlegt die Pb-Verbindung durch H_2S. b) Man erhitzt 1 T. Euxanthinsäure mit 200 T. H_2O 1 Stunde im Autoklaven auf 100° und wiederholt diesen Vorgang zweimal nach Abfiltrieren des gebildeten Euxanthons, dann konzentriert man bei niedriger Temperatur bis zur Krystallisation des Lactons[4])[5]). c) Mentholglucuronsäure, die leicht in größeren Mengen aus dem Harn mit Menthol gefütterter Tiere dargestellt werden kann, wird mit verdünnter H_2SO_4 gespalten[6]).

Nachweis der Glucuronsäure: a) Qualitativ. Qualitativ läßt sich die Glucuronsäure durch die Orcinreaktion nachweisen. Orcin in Salzsäure gelöst, gibt mit Glucuronsäure, wenn einige Zeit gekocht wird, Grünfärbung (wie auch die Pentosen). 1 Tropfen Eisenchlorid verschärft die Reaktion. Sehr verdünnte Säure gibt die Reaktion nicht[7]). Im Spektroskop ist im Rot zwischen B und C eine dunkle Bande, ferner eine auf der D-Linie. — Mit Naphthoresorcin und HCl erhält man eine in Äther mit violettblauer Farbe lösliche Substanz. Die ätherische Lösung hat ein Absorptionsband in der Nähe des Grüns[8]). Allein die Probe ist eine allgemeine Reaktion auf Carbonylsäuren und nicht für Glucuronsäure charakteristisch (Mandel u. Neuberg)[8]).

---

[1]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 47 [1879]. — Schmiedeberg u. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 422 [1879]. — Mayer u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 256 [1900]. — Mayer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 518 [1901]. — Lepine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 134, 138 [1900]. — v. Mehring, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 489 [1882]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1019 [1882]. — Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1964 [1882]. — Külz, Zeitschr. f. Biol. **23**, 476 [1888]. — Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 388 [1887]. — Bial, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 528 [1902].

[2]) Tollens u. Widtsoe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 142 [1900]. — Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1788 [1908].

[3]) Tschirsch u. Gauchmann, Archiv d. Pharmazie **246**, 545 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1605.

[4]) Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 521 [1891].

[5]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 388 [1887]. — Mann u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **290**, 155 [1896]. — Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3315 [1900]. — Lefèvre u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4513 [1907].

[6]) Neuberg u. Lachmann, Biochem. Zeitschr. **24**, 419 [1910].

[7]) Van Leersum, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 510 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 672 (Zusatz von $FeCl_3$ ist zu verwerfen). — Bial, Biochem. Zeitschr. **3**, 323 [1907]; Deutsch. med. Wochenschr. **28**, 253 [1902]; **29**, 477 [1903]. — F. Sachs, Biochem. Zeitschr. **1**, 384 [1906]. — Lefèvre u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4520 [1907].

[8]) B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1788 [1908]. — C. Tollens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 115 [1908]; Münch. med. Wochenschr. **56**, 652 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1358. — Mandel u. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 148 [1908]. — Neuberg, Biochem. Zeitschr. **24**, 436 [1910].

— Die Drehung der gepaarten Glucuronsäuren ist stets links, die Drehung der freien Säure ist rechts. Zeigt also eine Lösung, in der man gepaarte Glucuronsäuren vermutet, anfangs Linksdrehung und nach der Spaltung mit verdünnten Säuren Rechtsdrehung, so liegt der Verdacht auf Glucuronsäuren sehr nahe[1]). — Zum Nachweise eignet sich auch die p-Bromphenylhydrazinverbindung (Schmelzp. 200—216°) (s. diese)[2]). Manchmal kann auch die Glucuronsäure durch Oxydation zu d-Zuckersäure identifiziert werden[3]). — Im Harn weist man die Glucuronsäure durch Ausfällen zunächst der gepaarten Verbindung mit Bleiessig bzw. Bleisubacetat + NH_3, Zerlegen mit H_2S, Kochen mit verdünnter H_2SO_4 und Überführen in die Bromphenylhydrazinverbindung nach[2])[7]).

b) Quantitativ: Glucuronsäure liefert mit HCl destilliert Furfurol; dieses wird in das Furfurol-phloroglucid übergeführt und gewogen (s. auch die Bestimmung der Pentosen). Durch Multiplikation mit 3 erhält man die vorhandene Menge Glucuron[4]). Ferner kann man auch die bei dieser Destillation sich bildende Menge CO_2 quantitativ in KOH auffangen und bestimmen[4]) $C_6H_8O_6 = C_5H_4O_2 + CO_2 + H_2O$. — Glucuronsäure läßt sich auch quantitativ nach der Spaltung mit verdünnten Säuren als Zuckersäure, resp. als zuckersaures Silber ermitteln, das im Goochtiegel gesammelt wird[5]).

Physiologische Eigenschaften: Die Glucuronsäure ist im freien Zustande im Organismus nicht gefunden. In gebundener Form, als Phenol-, Kresol- und Indoxylglucuronsäure, wird sie normalerweise stets, wenn auch nur in geringen Mengen, vom Menschen ausgeschieden. In 100 ccm Harn mindestens 0,004 g[6]). Ferner kommt normalerweise auch Glucuronsäure im Blute vor, und zwar sowohl in dem der Rinder[7]) als auch im Menschen-, Hunde- und Kaninchenblut[8]). Die Glucuronsäure ist im Blut in den Blutkörperchen isoliert[9]). Das arterielle Blut enthielt in einem Falle 0,30%, in einem anderen 0,16% Glucuronsäure; die entsprechenden Daten für das venöse Blut sind 0,12 und 0,10 g auf je 100 g Blut. — Diese Glucuronsäurebildung ist nicht allein abhängig von der Zufuhr von Glucose[10]). Im Hunger wird auch Glucuronsäure ausgeschieden, selbst dann, wenn die vorhandene Glykogen- resp. Zuckermenge durch Phlorizin weitgehendst vermindert ist[11]). Nach Eingabe von 5 g glucuronsaurem Natron traten keine Veränderungen ein, nach Eingabe von 19 g erfolgt beim Kaninchen der Tod. Wird viel Glucuronsäure per os eingeführt, so findet man auch im Harn neben gebundener die freie Säure. Daneben ist auch die Oxalsäureausscheidung erhöht[12]). Selbst der diabetische Organismus verträgt und verbrennt große Mengen Glucuronsäure (13,5 g)[13]). Glucuronsäure hat keinen Einfluß auf die Acidosis; β-Oxybuttersäure und Aceton werden dadurch nicht gebildet[14]). Auf das Auftreten gepaarter Glucuronsäuren sei in diesem Zusammenhange nur hingewiesen (s. unten). Da die Mehrzahl

[1]) P. Mayer, Berl. klin. Wochenschr. **1899**, 591, 617. — P. Mayer u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 261 [1900].

[2]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2395 [1899]. — P. Mayer u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 261 [1900]. — Hervieux, Bulletin de la Soc. chim. [4] **4**, 349 [1908].

[3]) Salkowski u. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **2**, 307 [1907]. — Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 127 [1905].

[4]) Günther, Chalmot u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2569 [1892]. — Mann u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **290**, 157 [1896]. — Tollens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 388 [1905]. — Lefèvre u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4513 [1907]. — C. Tollens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 95 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1015. — Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 183 [1905].

[5]) Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3148 [1886]. — Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 127 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1114.

[6]) P. Mayer u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 256 [1900]. — Nach neueren Methoden fanden: C. Tollens u. Stern (Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 41 [1910]) u. C. Tollens (Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 141 [1910]) 0,025 g in 100 ccm und 0,4 g in der Tagesmenge beim Menschen.

[7]) P. Mayer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 518 [1901].

[8]) Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 138 [1901]; **134**, 398 [1902].

[9]) Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 175 [1905]; **142**, 196 [1906]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 689; **1906**, I, 691.

[10]) Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 453 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1188.

[11]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 163 [1886].

[12]) P. Mayer, Zeitschr. f. klin. Medizin **47**, 68 [1902].

[13]) Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **2**, 53 [1906].

[14]) Baer, Zeitschr. f. klin. Medizin **56**, 198 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 686.

der gepaarten Glucuronsäuren vom Glucosidtypus ist, so müssen alle derartigen Verbindungen bei der Hydrolyse in einen Alkohol (resp. Phenol) und Glucuronsäure zerfallen. Körper, die eine Hydroxylgruppe besitzen, werden dementsprechend leicht und ohne weiteres gepaarte Verbindungen ergeben; Körper, denen eine solche Gruppe fehlt, erlangen durch Oxydation (Benzol zu Phenol; Naphthalin zu Naphthol; Anilin zu Aminophenol usw.) eine solche und sind dann auch imstande, sich mit Glucuronsäure zu verbinden[1]). Es gibt jedoch auch Säurepaarlinge (s. S. 526).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure ist sirupös; im Vakuum geht sie unter H_2O-Verlust in das **Lacton** $C_6H_8O_6$ über, das **Glucuron** genannt wird. Monokline Tafeln[2]). a : b : c = 1,289 : 1 : 1,223; $\beta = 88°25'$ [3]). Schmelzp. 167° [2], 175°—180 [4]), 170 bis 175° [5]). Geschmack zugleich süß und bitter. Leicht löslich in H_2O, unlöslich in abs. Alkohol. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{18} = +19° 25'$ (10proz. Lösung), $[\alpha]_D^{34} = +21,1°$ [6]). HNO_3 oder Brom oxydieren zu d-Zuckersäure[7]). Na-Amalgam reduziert zu d-Gulonsäure[8]). Bei der Destillation mit H_2SO_4 oder HCl entsteht viel Furfurol und CO_2 [9]). Alkalien bei 120° geben Oxalsäure, Brenzcatechin und Protocatechusäure[10]). Glucuronsäure gibt beim Glühen mit Zn und NH_3 die Pyrrolreaktion[11]). Glucuronsäure liefert, mit CaO behandelt, Glycerinsäure und Saccharinsäure; mit HCN entsteht Pentaoxypimelinsäure, die identisch ist mit der aus α-Glucosecarbonsäure erhaltenen[12]).

Gärung: Hefe vergärt nicht; Fäulnisbakterien liefern l-Xylose[13]).

Derivate: Die Zahl der gepaarten Glucuronsäuren, die nach Verfütterung der verschiedenen Verbindungen im Harn auftreten, ist sehr groß und wächst ständig. Die Darstellung dieser Verbindungen aus dem Harn stützt sich fast immer auf ihre Löslichkeit in Alkohol-Äther; auch mit Bleiessig resp. mit Bleiessig + NH_3 liefern sie Niederschläge, die zur Darstellung dienen.

Glucuronate. K-Salz $C_6H_9O_7K$. Farblose Nadeln, an der Luft braun werdend. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +21,3$ bis $+21,8°$. — **Na-Salz** $C_6H_9O_7Na$. Feine Nadeln. Die Drehung ist rechts. — **Anilid des Kaliumsalzes** $C_6H_9O_6KNC_6H_5$. Entsteht aus dem K-Salz mit Anilin, Täfelchen; löslich in Wasser. Die Drehung ist links[6]). Schmelzp. 177°. — **Ba-Salz** $(C_6H_9O_7)_2Ba$. Amorph, pulverig. — **Pb-Salz** $(C_6H_9O_7)_2Pb$. Krystallisiert leicht. — **Zn-Salz, Ca-Salz, Cd-Salz, Cu-Salz, Ag-Salz.** Krystallisieren nicht. — **Cinchoninsalz** $C_6H_{10}O_7 \cdot C_{19}H_{22}ON_2$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 204°. Löslich in heißem Wasser. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +138,6°$ (c = 2,02)[14]). — **Chininsalz** $C_6H_{10}O_7 \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2$. Weiße Krystalle. Schmelzp. 180°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -80,1°$ (c = 9,36)[14]). — **Brucinsalz** $C_6H_{10}O_7 \cdot C_{23}H_{26}O_4N_2$. Nadeln. Schmelzp. 200°. Schwer löslich in Alkohol und Äther[14]).

Glucuronsäure-dibenzoylester $C_6H_8O_7(C_7H_5O_2)_2$. Entsteht aus Glucuronsäure, Benzoylchlorid und Na_2CO_3. Krystalle. Schmelzp. 107°. Unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol. Reduziert[6]).

---

[1]) Vgl. hierzu besonders die ausführliche Darstellung von Neuberg, Ergebnisse der Physiologie. **3**, I, 373—452 [1904].

[2]) Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1964 [1882]. — Groth u. Grünling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1966 [1882].

[3]) Grünling, Zeitschr. f. Krystallographie **7**, 586.

[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 121 [1891].

[5]) Mann u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **290**, 155 [1896].

[6]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 388 [1887]; **13**, 275 [1889]. — Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. **24**, 521 [1891]. — Tollens u. Mann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **290**, 155 [1896].

[7]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 401 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3148 [1886]. — Flückiger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 322 [1885].

[8]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 388 [1887]; **15**, 71 [1891]. — Fischer u. Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 521 [1891].

[9]) Udransky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 389 [1888]. — Günther, de Calmont u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1751 [1890]; **25**, 2569 [1892]. — Mann u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **290**, 155 [1896].

[10]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 275 [1889]. — Hoppe-Seyler, Zeitschrift f. physiol. Chemie **13**, 66 [1889].

[11]) Neuberg, Festschrift für Salkowski. 1904. S. 271; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1436.

[12]) Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 97 [1905].

[13]) E. Salkowski u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 261 [1902]; **37**, 464 [1903].

[14]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3317 [1900].

Glucuron-semicarbazon $C_7H_{11}O_6N_3$. Entsteht aus den Komponenten in der Wärme. Lange Nadeln. Schmelzp. 188°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Wasser. Die Verbindung reduziert stark[1]).

Glucuron-thiosemicarbazon $C_7H_{11}O_5N_3S = CO \cdot (CH \cdot OH)_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CH : N \cdot NH \cdot CSNH_2$ (Ringschluß –O– zwischen CO und CH). Entsteht aus Glucuronsäure mit Thiosemicarbazid. Reinigung durch Auskochen mit Alkohol. Lange Nadeln. Schmelzp. 188—189°. Wenig löslich außer in Wasser. Reduziert Kupfer- und Silberlösung[2]).

Glucuron-amylmercaptal. Öl, das allmählich krystallisiert[2]).

Glucuron-oxim $C_6H_9O_6N = CO \cdot (CHOH)_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CH = N \cdot OH$ (Ringschluß –O–). Entsteht aus den Komponenten auf dem Wasserbad[1]) [2]). Nadeln. Schmelzp. 149—151°. Wenig löslich in Alkohol, Äther, Wasser. Die Drehung ist $[\alpha]_D = +14{,}40°$. Die Verbindung reduziert.

Glucuron-phenylhydrazon $C_{12}H_{14}O_5N_2$. Entsteht aus den alkoholischen Lösungen der Komponenten. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 160°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. In der Wärme wirkt es reduzierend[1]).

Glucuronsäure-p-nitrophenylhydrazon. Bildet sich in wässeriger Lösung der Komponenten. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 225°. Leicht löslich in heißem Wasser. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -91{,}2°$ (im Pyridin-Alkoholgemisch)[3]).

Glucuronsäure-p-bromphenylhydrazinverb. $C_{12}H_{17}O_7N_2Br$. Krystalle. Schmelzp. 236°. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -369°$ (0,2 g im Pyridin-Alkoholgemisch). Sehr schwer löslich[2]).

Glucuron-bromphenylhydrazon $C_{12}H_{13}BrO_5N_2$. Quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp. 142° (Zersetzung). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Äther, mehr löslich in Alkohol. Die Verbindung reduziert[1]) [2]). Bildet ein **Kaliumsalz.**

Glucuron-benzylphenylhydrazon $C_{19}H_{20}O_5N_2$. Entsteht aus den Komponenten bei 80°. Lange Nadeln. Schmelzp. 141° (Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, besser löslich in heißem Alkohol. Reduziert schwach in der Kälte[1]). Bildet ein **Kaliumsalz,** das bei 176—178° schmilzt.

Glucuron-diphenylhydrazon $C_{18}H_{18}O_5N_2$. Entsteht beim Kochen aus den Komponenten. Nadeln. Schmelzp. 150°. Leicht löslich in heißem Alkohol[2]).

Diacetyl-bromglucuronsäureanhydrid $C_{10}H_{11}O_7Br$. Entsteht aus trocknem Glucuron und Bromacetyl. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther ausgezogen. Weiße Nadeln. Schmelzp. 90°. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, wenig löslich in Benzol. Sie reduziert Cu-Lösungen[4]).

Glucuronsäure-phenylosazon $C_{18}H_{26}O_5N_4$

$$\begin{array}{l} CH : N{-}NH \cdot C_6H_5 \\ C : N{-}NH \cdot C_6H_5 \\ (CHOH)_3 \\ COOH \end{array}$$

Entsteht beim Einwirken von 1 Mol. Glucuron auf 3 Mol. Phenylhydrazin und Essigsäure bei 40° nach einigen Tagen. Nadeln. Schmelzp. 200—205°. Leicht löslich in Pyridin und Aceton, sehr wenig löslich in Wasser, Benzol, Äther. Es zeigt Linksdrehung[5]).

Glucuronsäure-osazonhydrazid

$$C_6H_5NH{-}NH \cdot CO \cdot (CHOH)_3{-}\underset{\underset{\displaystyle N{-}NH \cdot C_6H_5}{\|}}{C}{-}CH{=}N \cdot NH \cdot C_6H_5 .$$

Entsteht aus dem Osazon mit 1,2 Mol. Phenylhydrazin und der 20fachen Menge Alkohol beim Erhitzen auf 150°[5]).

---

[1]) Giemsa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2996 [1900]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 548 [1904].

[2]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2395, 3384 [1899]; **33**, 3315 [1900].

[3]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **24**, 33 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1277.

[4]) Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 114 [1905].

[5]) Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 97 [1905].

Ureidoglucuronsäure $(NH_2)-CO\cdot N:CH\cdot(CHOH)_4\cdot COOH$. Entsteht aus den Komponenten nach einigen Monaten bei Anwesenheit von verdünnter H_2SO_4 bei 40°. Die Verbindung ist unbeständig. Sie zerfällt leicht in die Komponenten. Die Drehung ist $[\alpha]_D =$ ca. $-21°$. Das Ba-Salz ist beständiger und bildet eine weiße Masse. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -15,83°$. Es reduziert schon in der Kälte[1]).

Euxanthonglucuronsäure $C_{19}H_{16}O_{10} + H_2O$ **(Euxanthinsäure).** 7 g Acetobromglucuronsäurelacton und 3,8 g Euxanthon werden in Methylalkohol mit 1,3 g Kalium, gelöst in Methylalkohol, versetzt. Zuerst scheidet sich beim Einengen Isoeuxanthinsäure aus. Im Filtrat entsteht durch HCl-Zusatz Euxanthinsäure. Dieselbe gleicht dem Naturprodukt. Schmelzp. 159—160°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -108°$ (c = 0,482)[2]).

Isoeuxanthinsäure. Darstellung s. oben. $C_{19}H_{16}O_{10}$. Schmelzp. 157—159°. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -87,4°$ (c = 0,613)[2]).

Phenolglucuronsäure $C_{12}H_{14}O_7$. Dieselbe kommt sowohl im Harn stets in geringen Mengen als auch in bedeutend verstärktem Maße nach Eingabe von Phenol oder solchen Substanzen (Benzol) vor, die zu Phenol oxydiert werden können. Sie entsteht auf synthetischem Wege auf folgende Weise. 16 g Diacetylbromglucuronsäurelacton, 3,18 g Phenol und 1,5 g Kalium, gelöst in 220 ccm Methylalkohol, läßt man aufeinander einwirken. — Schmelzp. 150 bis 151°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester. Die Verbindung reduziert nicht. Am Licht tritt schwache Rosafärbung ein. Mit Emulsin und Kefirlactase ist sie spaltbar[2]).

Gepaarte Glucuronsäuren.

Es ist eine große Anzahl solcher Verbindungen z. T. in krystallisierter Form isoliert, z. T. durch ihr charakteristisches Verhalten erkannt worden, ohne daß es oft gelang, die Substanz selbst zu fassen. Sehr viele organische Körper, die eine Hydroxylgruppe besitzen, sind fähig, sich direkt mit der Glucuronsäure zu paaren, wie z. B. die Alkohole. Andere, die eine CO-Gruppe besitzen, werden bei dem Durchgang durch den Körper zu $CH\cdot OH$ reduziert; nun ist eine Hydroxylgruppe entstanden, die ihrerseits zur Paarung dienen kann. Auch durch Oxydation an anderen Stellen kann der Organismus sich eine OH-Gruppe verschaffen. Oft findet man in der sehr zahlreichen Literatur nur das Vorkommen einer gepaarten Glucuronsäure erwähnt, so daß die näheren Angaben offen gelassen werden müssen (s. auch unten).

Trimethylcarbinolglucuronsäure $C_{10}H_{18}O_7$. Diese Verbindung entsteht nach dem Verfüttern von Trimethylcarbinol $[(CH_3)_3C(OH)]$ an Kaninchen; bei Hunden tritt die Paarung nicht ein. Die Säure ist frei nicht dargestellt; das **Ka-Salz** ist $C_{10}H_{17}O_7K$, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die Drehung ist links[3]).

Tertiär-amylalkoholglucuronsäure (Dimethyläthylcarbinol-glucuronsäure) $C_{11}H_{20}O_7$. Entsteht beim Verfüttern von tertiärem Amylalkohol $[(CH_3)_2\cdot C\cdot(C_2H_5)OH]$ an Kaninchen; nicht bei Hunden und Menschen. **K-Salz** $C_{11}H_{19}KO_7$. Leicht löslich in Wasser, schwer in abs. Alkohol. Die Drehung ist links. Die freie Säure ist nicht isoliert[3]).

Pinakonglucuronsäure. Entsteht nach dem Verfüttern von Pinakon $(CH_3)_2\cdot C\cdot OH \cdot C\cdot OH\cdot(CH_3)_2$ an Kaninchen. Die Substanz selbst ist nicht isoliert. Der Harn reduziert nach dem Kochen mit Säuren[3]).

Methyl-äthyl-propyl-carbinolglucuronsäure. Dreht links. Nicht rein erhalten[4]).

Nerolglucuronsäure. Entsteht nach dem Verfüttern von Nerol $C_{10}H_{18}O$. Die Säure selbst ist nicht isoliert[5]).

Geraniolglucuronsäure. Entsteht nach dem Verfüttern von Geraniol $C_{10}H_{18}O$. Die freie Säure ist nicht isoliert[5]).

Cyclogeraniolglucuronsäure. Entsteht nach dem Verfüttern von Cyclogeraniol $C_{10}H_{18}O$. Die freie Säure ist nicht isoliert[5]).

Urochloralsäure (Trichloräthylglucuronsäure) $C_8H_{11}Cl_3O_7$. Findet sich nach Eingabe von Chloral im Harn. Sie wird durch Bleiessig gefällt. Man stellt sie dar durch Eindampfen des Harns, den man dann mit H_2SO_4 versetzt, ausäthert und nach dem Verdunsten den Rückstand mit KOH neutralisiert. — Farblose, seidenglänzende Nadeln. Leicht

[1]) Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 97 [1905].
[2]) Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 114 [1905].
[3]) Thierfelder u. v. Mehring, Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 511 [1885].
[4]) Magnus-Levy, Biochem. Zeitschr. **2**, 330 [1907].
[5]) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 251 [1904].

löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. Reduziert direkt beim Kochen Cu-, Ag-, Bi-Lösung. Die Drehung ist links. **Ka-, Na-, Ba-, Cu-Salze** sind beständig. **Ag-Salz** ist zersetzlich. Mit Alkalien tritt Zersetzung ein. Schmelzp. nicht bestimmbar, bei 100° Bräunung. Die spez. Drehung ist $[\alpha]_D = -60°$ [1]).

p-Amidophenolglucuronsäure. Entsteht beim Verfüttern von Acetanilid an Kaninchen (und Hunde). Die freie Säure ist nicht dargestellt worden. Der Harn dreht stark links und reduziert nach dem Kochen mit Säuren [2]).

Oxycarbanil-glucuronsäure. Entsteht bei Hunden nicht, aber bei Kaninchen durch Verfütterung von Acetanilid, das dabei in o-Oxycarbanil $C_6H_4 \overset{N}{\underset{O}{}} C \cdot OH$ übergeht. Dreht links [2]).

Methyl-o-oxycarbanilglucuronsäure (Oxykresylcarbaminsäureanhydrid-glucuronsäure). Entsteht nach dem Verfüttern von o-Acettoluid $C_6H_4 \overset{CH_3}{\underset{NH \cdot CO \cdot CH_3}{}}$, das in $C_6H_3(CH_3) \overset{N}{\underset{O}{}} C \cdot OH$, Methyl-o-oxycarbanil, vom Hunde umgewandelt wird und als solches sich mit Glucuronsäure paart. Die freie Säure ist nicht dargestellt. Der Harn dreht stark links [2]).

Gepaarte Glucuronsäure nach m-Acettoluid. [2]) Entsteht bei Hunden und Kaninchen, ist lävogyr.

Gepaarte Glucuronsäure nach Carvonzufuhr. [3]) Verfüttert man Carvon

$$\begin{matrix} H_2C \\ H_3C \end{matrix} C-CH \begin{matrix} CH_2-CH \\ CH_2-CO \end{matrix} C-CH_3$$

so wird dieses im Organismus oxydiert und dann mit Glucuronsäure gepaart. Die Glucuronsäureverbindung ist rein nicht dargestellt. Sie ist ölig und ungesättigt [3]).

Sanatolglucuronsäure $C_{16}H_{26}O_9 = COOH(CHOH)_4 \cdot CHOH \cdot O \cdot C_9H_{16} \cdot COOH$. Entsteht beim Verfüttern von Sanatol. Der Harn wird mit Bleiessig gefällt, mit H_2S zersetzt, aufgekocht und dann mit KOH neutralisiert. Das Kalisalz ist stark hygroskopisch, Fehlingsche Lösung wird reduziert [3]).

Sesquipertenalkoholglucuronsäure. Entsteht wahrscheinlich nach dem Verfüttern von Sandelöl [4]).

Thujonhydratglucuronsäure $C_{16}H_{26}O_8$. Entsteht nach dem Verfüttern von Thujon. Das Kalisalz krystallisiert $C_{16}H_{25}O_8K$. Bei der Spaltung entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ vom Siedep. 170—180° [5]).

Pinenolglucuronsäure. Entsteht nach der Verfütterung von Pinen. Die freie Säure krystallisiert nicht. Bei der Spaltung entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ vom Siedep. 175—176° [5]).

Phellandrenolglucuronsäure. Entsteht nach der Verfütterung von Phellandren. Die freie Säure krystallisiert nicht. Bei der Spaltung entsteht ein krystallisierendes Phenol $C_{10}H_{14}O_2$ und ein Cymol $C_{10}H_{14}$ vom Siedep. 174—176°.

Camphenolglucuronsäure $C_{16}H_{24}O_7$. Nach Verfütterung von Camphen. Die freie Säure krystallisiert nicht, liefert bei der Spaltung Camphenol $C_{10}H_{15}OH$ vom Siedep. 202 bis 204° [5]). Das **Kalisalz** $C_{16}H_{23}O_7K + 2\,H_2O$ krystallisiert. Reduziert nicht; mit Säuren tritt Spaltung ein. Es ist leicht löslich in H_2O [6]).

Sabinolglucuronsäure. Entsteht aus Sabinol bei der Verfütterung. Krystallisiert nicht. Liefert bei der Spaltung p-Cymol [5]).

Sabinenolglucuronsäure. Nach Verfütterung von Sabinen [5]). Liefert bei der Spaltung ein Cymol; nicht rein erhalten.

Glucuronsäureverbindung nach m-Cymol. Entsteht bei der Verfütterung von m-Cymol. Rein noch nicht dargestellt. Das Pb-Salz $\begin{matrix} (CHOH)_4 \cdot CO \cdot C_9H_{10} \cdot O \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown \\ COO \cdot Pb \cdot O \cdot Pb \cdot O \cdot Pb \cdot OOC \end{matrix}$ soll beistehende Konstitution haben [5]).

---

[1]) v. Mering u. Musculus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 8, 662 [1875]. — Vgl. auch Neuberg u. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie 29, 266 [1900].

[2]) Jaffé u. Hilbert, Zeitschr. f. physiol. Chemie 12, 295 [1888].

[3]) Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie 36, 448 [1902].

[4]) Caro, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 46 [1901].

[5]) Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie 33, 579 [1901]. — Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie 36, 452 [1902].

[6]) Fromm, Hildebrandt u. Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie 37, 201 [1902].

o-Oxychinolinglucuronsäure $C_{15}H_{15}NO_7$. Entsteht nach Einführung von Chinosol in den Organismus[1]). Sehr wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser. **Ka-Salz** $C_{15}H_{14}NO_7K + H_2O$. Pyramiden; leicht löslich in kaltem Wasser. **Ba-Salz** $(C_{15}H_{14}NO_7)_2Ba + 2 H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. **Cd-Salz** $(C_{15}H_{14}NO_7)_2Cd$. Weiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser[1]). Für das **Kaliumsalz** ist $[\alpha]_D = -83{,}8°$ (in ca. 4proz. Lösung).

α-Propylenglykolglucuronsäure (?). Nach dem Verfüttern von α-Propylenglykol[2]) enthält der Harn eine gepaarte Glucuronsäure.

Phenolglucuronsäure $C_6H_9(C_6H_5)O_7$. Entsteht nach subcutaner oder oraler Verabfolgung von Phenol[3])[4]). Zur Darstellung größerer Mengen verfüttert man an einen Hammel. Der Harn wird zum Sirup eingedickt, mit H_2SO_4 angesäuert, ausgeäthert. Der Rückstand wird dann mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert, abfiltriert, das Filtrat mit Bleizucker, dann mit Bleiessig gefällt; dieser Niederschlag wird mit H_2S zerlegt. Jetzt wird auf dem Wasserbade eingeengt. Lange Nadeln. Schmelzp. ca. 148°, bzw. 150—151°. Die Substanz reduziert nicht. Die Konstitution ist wahrscheinlich:

```
                      O
                   OH  H       OH
C6H5 · O · CH — C — C — C — C — COOH .
                   H  OH  H   H
```

Ka-Salz, Na-Salz krystallisieren, in Alkohol schwer löslich[3]).

Hydrochinonglucuronsäure. Darstellung wie oben. Die freie Säure krystallisiert nicht, ebensowenig die **Na-, Ka-, Ba-Salze**[4]).

Resorcinglucuronsäure. Darstellung wie oben. Die freie Säure krystallisiert nicht, auch das **Ba-Salz** nicht. Die Drehung ist links[4]).

Thymolglucuronsäure.[4])[5]) Darstellung wie oben. Säure und Salze krystallisieren nicht. Die Drehung ist links.

Terpenolglucuronsäure. Entsteht nach Verfütterung von Terpentinöl. Die freie Säure ist linksdrehend, amorph, löslich in Wasser, Alkohol, schwer löslich in Äther. Sie ist aus wässeriger Lösung durch Bleiessig, aus alkoholischer durch Äther fällbar. **Ba-, K-, Na-Salze** sind amorph. Erst nach längerem Erhitzen erfolgt Reduktion[3])[4]).

Dichlorthymolglucuronsäure $C_{16}H_{22}Cl_2O_8$

```
                 COOH
    CH3           |
 Cl/ \Cl       (CHOH)4
                  |
      — O — CH — OH
    C3H7
```

Nach Eingabe von Thymol wird der Harn fast schwarz. Er wird dann mit 1/3 des Volumens konz. HCl versetzt, dann mit ebensoviel unterchlorigsaurem Natron, das sekundär die Chlorierung bewirkt. Nach 48 Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, dann wird mit H_2O und Na_2CO_3-Lösung gewaschen. Das alkalische Filtrat enthält die Na-Salze der Säure. Jetzt wird mit HCl zerlegt und ausgeäthert. Die wässerige Lösung wird mit H_2SO_4 versetzt; dadurch wird die Säure ausgefällt. Krystalle. Schmelzp. 125—126°. Unlöslich in kaltem H_2O, löslich in kochendem Wasser. Leicht löslich auch in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Alkalien. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -66°$ (Alkohol). Reduktionsvermögen ist nicht vorhanden. **Ba-Salz** $(C_{16}H_{21}Cl_2O_8)_2Ba$ [5]). Bezüglich der Konstitution s. auch[6]).

Oxycineol-glucuronsäure $(C_{10}H_{17}O)O \cdot C_6H_9O_6$, nach Verfütterung von Cineol (Eucalyptol) an Kaninchen[6]). Brucinsalz. Schmelzp. 186—191°.

---

1) Brahm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 439 [1899]; **30**, 559 [1900].
2) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 133 [1901].
3) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **14**, 288 [1882]. — Vetlesen, Archiv f. d. ges. Physiol. **28**, 478 [1882]. — Salkowski u. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **2**, 307 [1906]. — Neuberg u. Neimann, s. auch S. 521.
4) Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 579 [1901]. — Külz, Zeitschr. f. Biol. **27**, 247 [1891].
5) Blum, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 514 [1892]. — Katsuyama u. Hata, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2583 [1898].
6) Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **24**, 1 [1910].

Phenetolglucuronsäure (Chinäthonsäure) $C_{14}H_{18}O_9 = C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ O \cdot C_2H_4 \cdot C_6H_9O_7 \end{matrix}$. Erscheint nach Eingabe von Phenetol im Harn. Krystallinisch. Sie bildet ein **K-, Ba-, Ag-Salz**[1]. $[\alpha]_D$ = ca. —63°.

Resacetophenonglucuronsäure

$$C_{14}H_{16}O_9 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)—O—CH(CH \cdot OH)_2—CH—CH \cdot OH—COOH .$$
$$O$$

Wird neben der gepaarten Schwefelsäure nach Eingabe von Resacetophenon ausgeschieden. Nach dem Entfernen des Schwefelsäurepaarlings führt man in das Cu-Salz über. Aus diesem oder aus dem Ka-Salz wird die freie Säure durch Behandeln mit HCl dargestellt. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Bei 170° Bräunung. Mit Eisenchlorid erhält man eine tiefrote Farbe. Reduziert in der Wärme. **Cu-Salz** $C_{14}H_{14}O_9Cu + 4\ H_2O$[2].

Propionylphenolglucuronsäure

$$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4—O \cdot CH(CHOH)_2—CH—CHOH—COOH .$$
$$O$$

Entsteht nach dem Verfüttern von Paraoxypropiophenon $C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Die freie Säure konnte nur als Sirup erhalten werden[2].

Gallacetophenonglucuronsäure. Entsteht nach dem Eingeben von Gallacetophenon, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{(OH)} \cdot \overset{2}{(OH)} \cdot \overset{3}{(OH)} \overset{4}{(COCH_3)}$. Die Säure ist rein noch nicht dargestellt[2].

Nitrobenzylglucuronsäure (Uronitrotrotoluolsäure) $C_{13}H_{15}NO_9$. Entsteht nach dem Verfüttern von o-Nitrotoluol. Findet sich im Urin zunächst gebunden an Harnstoff als $C_{14}H_{19}N_5O_{10} - 2\frac{1}{2}\ H_2O$. Schmelzp. 148—149°. [p-Nitrotoluol reagiert nicht so, sondern man erhält damit Paranitrobenzoesäure[3].]

d-α-Camphoglucuronsäure $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O$[4]. Entsteht nach d-Campherfütterung im Harn. Schmelzp. 128—130°. $[\alpha]_D$ = —32,85°. — **Ag-Salz** $C_{16}H_{23}AgO_8$. Feine Nadeln. — **Ba-Salz** $C_{16}H_{22}BaO_8 + 2\ H_2O$ ist amorph; aus Alkohol erhält man $C_{16}H_{22}BaO_8 + H_2O$, Nadeln.

d-β-Camphoglucuronsäure $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O$. Darstellung wie α-Form. Krystallisiert nicht[4].

l-Camphoglucuronsäure.[5] Sehr ähnlich der d-Verbindung. Wird 50 g d, l-Campher gefüttert, so erscheint mehr l-Campherglucuronsäure im Harn als entsprechende d-Verbindung[6]. Weiße, wachsartig glänzende, dünne Täfelchen. Bei 90—100° Verlust von H_2O. Schmelzp. 120—130°[7]. Die Drehung ist $[\alpha]_D$ = —32,85° (aus Wasser. Durch Emulsin hydrolysierbar[7]. — **Strychninsalz** $C_{37}H_{40}N_2O_{10}$. Schmelzp. 189—195°[5].

Uramido-d-camphoglucuronsäure. Amorphe Masse[4].

Oxyfenchonglucuronsäure (Fenchonolglucuronsäure). Entsteht nach Verfüttern von Fenchon im Harn[8].

d-Borneolglucuronsäure[9] $C_{16}H_{26}O_7$. Entsteht nach Verfütterung von Borneol. Der Harn wird mit essigsaurem Blei ausgefällt, das Filtrat mit basischem Bleiacetat behandelt. Der letztere Niederschlag wird chlorfrei gewaschen, mit H_2S zerlegt. Dann wird eingeengt. Schmelzp. wasserfrei 164—165°, wasserhaltig 96—97°. Hygroskopisch. Die Drehung ist $[\alpha]_D$ = —37,02° (d = 1,0151)[7]. — **Na-Salz.** Die Drehung ist $[\alpha]_D$ = —36,67°[6]. Nädelchen. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform. Wässerige Lösungen reagieren sauer. Reduziert nach dem Kochen mit Säuren. **Ka-, Zn-, Cu-Salz** krystallisieren in Nadeln. **Ca-, Ba-Salz** sind amorph[7]. Langsam durch Emulsin spaltbar[7].

l-Borneolglucuronsäure $C_{16}H_{26}O_7$

$$\begin{array}{l} CH_2—CH——CH_2 \\ \quad\ | \\ \quad CH_3CCH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad O \\ \quad\ | \\ CH_2—CCH_3—CH—O—CH \cdot (CHOH)_2CH \cdot CHOH \cdot COOH \end{array}$$

[1] Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 296 [1880].
[2] Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2732 [1894].
[3] Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 47 [1878]; Chem. Centralbl. **1878**, 684.
[4] Schmiedeberg u. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 422 [1879].
[5] Magnus-Levy, Biochem. Zeitschr. **2**, 319 [1907].
[6] P. Mayer, Biochem. Zeitschr. **9**, 439 [1908]. — Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **23**, 97 [1909].
[7] Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **23**, 86, 297 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 44, 1443.
[8] Rimini, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**, 1, 244.
[9] Bonnani, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 304 [1902].

Sirup, wasserlöslich. Schmelzp. wasserhaltig 96—97°, wasserfrei 162—163°. Hygroskopisch. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -69{,}03°$ (d = 1,0133)[1]. **Na-Salz** $C_{16}H_{23}O_7Na$. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = -66{,}83°$ (c = 5,2)[2].

d, l-Borneolglucuronsäure $C_{16}H_{26}O_7 + H_2O$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 94—95°. Hygroskopisch. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, Pyridin, unlöslich in Ligroin, Petroläther. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -47{,}93°$. — **Zn-Salz** $C_{32}H_{50}O_{14}Zn + 2\,H_2O$. Zersetzt sich bei 206°. Wenig löslich in kaltem H_2O, schwer löslich in Äther, Alkohol[1].

d, l-Isoborneolglucuronsäure $C_{16}H_{26}O_7 + H_2O$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 104—106°. Wasserfrei ist der Schmelzp. 162—163°. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Essigäther, Aceton. Unlöslich in Benzol, Ligroin. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -42{,}62°$ (d = 1,0036). — **Zn-Salz** $C_{32}H_{50}O_{14}Zn + 2\,H_2O$. Nadeln. Schwärzung gegen 200°[1].

Mentholglucuronsäure $C_{16}H_{28}O_7$. Entsteht nach dem Verfüttern von Menthol im Harn. Der Harn wird mit H_2SO_4 angesäuert, mit 1/4 Vol. Äther und 1/8 Vol. Alkohol von 98% geschüttelt. Der Ätherauszug wird mit konz. NH_3 bis zur alkalischen Reaktion versetzt und abgedampft. Das ausgeschiedene mentholglucuronsaure Ammon wird in wenig heißem Wasser gelöst, mit Bleiessig und Ammoniak gefällt und durch H_2S zerlegt[3]. Die freie Säure, die aus dem Ammonsalz auch direkt durch verdünnte Mineralsäure erhalten werden kann[3], ist leicht löslich in Äther, schwer löslich in H_2O. Für die krystallisierte Mentholglucuronsäure, $C_{16}H_{28}O_7 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$, ist $[\alpha]_{D_{2,5}} = -105°$ (in Alkohol). — **Cd-Salz** $C_{32}H_{54}O_{14} \cdot Cd + 3\,H_2O$. Bei 170° H_2O-Verlust[4]. **Ka-, Na-, Ba-Salze** sind amorph[4][5][6].

Carbostyrylglucuronsäure $C_{15}H_{17}NO_8$. Carbostyryl liefert nach dem Verfüttern die entsprechende Glucuronsäure. — Diese ist schneeweiß. Mikroskopische Krystalle. Sie hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 250—252° Verkohlung. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem H_2O, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. In Alkalien leicht löslich, sie wird daraus durch HCl ausgefällt. Sie reagiert sauer; reduziert nicht. Mit Säuren erleidet sie erst nach längerem Kochen (20 Minuten) Zersetzung. **K-Salz** $C_{15}H_{16}NO_8K$. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -85{,}17°$ (4,8 192 g in 100 ccm; 2 dcm-Rohr). Die Drehung hängt von der Konzentration ab[7].

Kynurenglucuronsäure $C_{15}H_{17}NO_8$. Nicht krystallisiert erhaltbar. **K-Salz** Schmelzp. 258—260°. Mit Eisenchlorid tritt zuerst rote, dann grüne, endlich blaue Färbung ein. Reduziert nach dem Kochen mit Säuren[7].

β-Naphtholglucuronsäure $C_{16}H_{16}O_7 + 2\,H_2O$. Entsteht nach Verfüttern von β-Naphthol. Lange Nadeln. Bei 100° tritt H_2O-Verlust ein. Wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser. Leicht löslich auch in Alkohol, Äther. Mit Säuren tritt Spaltung ein. Die Drehung ist $[\alpha]_D = -88°$. Schmelzp. 155°. **Ca-Salz** $(C_{16}H_{15}O_7)_2Ca + 2\,H_2O$. Leicht wasserlöslich[8].

α-Naphtholglucuronsäure $C_{16}H_{16}O_7$. Lange Nadeln. Leichter wasserlöslich als die β-Verbindung. Schmelzp. 202—203°. Mit konz. H_2SO_4 beobachtet man intensive Grünfärbung[8].

Phenanthrolglucuronsäure. Entsteht nach dem Verfüttern von Phenanthren an Kaninchen. Sie ist mit Bleiessig fällbar. Die Säure wurde nicht rein erhalten. Sie gibt mit HCl und Phloroglucin eine starke Reaktion; beim Ausschütteln mit Amylalkohol tritt erst Rotfärbung, dann eine grünblaue Farbe auf[9].

Indoxylglucuronsäure. Entsteht nach dem Verfüttern von Indol und o-Nitrophenylpropiolsäure im Harn[10].

Euxanthinsäure, Euxanthonglucuronsäure $C_{19}H_{16}O_{10}$. Entsteht nach Eingabe von Euxanthin bei Kaninchen. Der Harn wird mit ammoniakalischer Magnesiamischung gefällt. Der Niederschlag wird mit H_2O gewaschen und mit HCl behandelt. Die Säure ist genauer von Gräbe[11] untersucht.

---

1) Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **23**, 86, 297 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 44, 1443.
2) Magnus-Levy, Biochem. Zeitschr. **2**, 319 [1906].
3) Neuberg u. Lachmann, Biochem. Zeitschr. **24**, 416 [1910].
4) Fromm u. Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34** [1901].
5) Bonnani, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 307 [1902].
6) Bial, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 258 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 689.
7) v. Fenyvessy, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 552 [1900].
8) Lesnick u. Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1534 [1886].
9) Bergell u. Pschorr, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 17 [1903].
10) Külz, Archiv f. d. ges. Physiol. **30**, 485 [1883]. — G. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 179, 425 [1882].
11) Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19** [1886]; s. auch vorher Neuberg u. Neimann S. 521. — Gräbe, Annalen d. Chemie **318**, 345 [1901].

Oxyantipyringlucuronsäure $C_{17}H_{20}N_2O_8$. Entsteht nach dem Verfüttern von Antipyrin an einen Hund. Die Säure wird als $BaCl_2$-Bariumdoppelsalz $(C_{17}H_{19}N_2O_8)_2Ba + BaCl_2 + H_2O$ abgeschieden. Die Drehung ist links, nach dem Kochen mit Säuren ist sie rechts. Mit Eisenchlorid entsteht eine Tokaier-Farbe. Die Lösung gibt die Millonsche Reaktion[1]).

Pyramidonglucuronsäure. Entsteht nach dem Verfüttern von Pyramidon (Dimethylaminoantipyrin). Die Säure ist nicht rein dargestellt. Sie ist vielleicht mit der Oxantipyringlucuronsäure identisch[2]).

Dichlorthymotinglucuronsäure $C_{17}H_{18}O_8Cl_2$. Entsteht nach dem Verfüttern des Oxyalkohols, der durch Anlagerung von Formaldehyd an Thymol entsteht, und sekundäre Chlorierung des Urins mit NaOCl. Die freie Säure hat den Schmelzp. 80° [3]).

p-Thymotinpiperididglucuronsäure. Entsteht nach dem Verfüttern von dem Kondensationsprodukt, das aus Thymolalkohol mit Piperidin entsteht. Die Säure hat den Schmelzp. 192° [3]).

o-Thymotinpiperididglucuronsäure. Darstellung wie oben. p-Kresolpiperidid und o-Xylenolpiperidid liefern keine gepaarten Glucuronsäuren[3]).

Syringaglucuronsäure. Entsteht nach subcutaner Einfuhr von Syringin und Syringaaldehyd. Schmelzp. 208°. **K-Salz.** Mit Emulsin entsteht Syrangasäure[4]).

Vanillinglucuronsäure.[5]) Entsteht nach subcutaner und stomachaler Zufuhr von Vanillin. Mit Emulsin tritt Spaltung ein[4]). **K-Salz.**[5])

d-Campfenglykolmonoglucuronsäure $C_{16}H_{26}O_8$. Wurde bis jetzt nur als **Kalisalz** nach Verfütterung von d-Camphen erhalten; liefert bei der Spaltung Camphenilanaldehyd[6]).

Oxaphorglucuronsäure $C_{16}H_{24}O_8 - H_2O$. Entsteht nach Verfüttern von Oxycampher (Oxaphor). Die freie Säure bildet rhombenförmige Krystalle. Schmelzp. 138° $[\alpha]_D = -30{,}55°$ (c = 4,91, Wasser). **Ag-Salz** $C_{16}H_{23}O_8Ag + 2\,H_2O$ [7]).

Benzoeglucuronsäure $C_{13}H_{14}O_6$ [8])

$$\begin{array}{l} COOH \\ CHOH \\ CH \\ O\langle\ (CHOH)_2 \\ CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$$

Die freie Säure ist nicht krystallinisch. Die Drehung ist stark rechts; sie gibt starke Orcinreaktion. Bei der Oxydation entsteht Zuckersäure. Aus dem Harn wird sie als **Strychninsalz** isoliert. $C_{34}H_{36}N_2O_{10} + 2\,H_2O$ (?). Rhombische Säulen oder Platten. Schmelzp. 162°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol. — **Na-Salz** $C_{12}H_{13}O_8Na$. Weißer Niederschlag. Die Drehung ist $[\alpha]_D^{20} = +43{,}86°$ [9]). Dreht auch als freie Säure bemerkenswerterweise rechts[8]).

Dimethylaminobenzoesäure-glucuronsäure $C_{15}H_{16}NO_8$. Die Verbindung, die nach Verfüttern von Dimethylaminobenzoesäure im Harn auftritt, hat entweder die Zusammensetzung

$$(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot COOH \quad {}^{9)}$$
$$O -$$

oder

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ \| \\ (CHOH)_4 - CO - N - C_6H_4 - COOH \quad {}^{4)} \\ | \qquad\qquad\quad | \\ \text{└──────} CO \end{array}$$

In salzsaurer Lösung linksdrehend. Alkalien verseifen schnell.

[1]) Lawrow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2344 [1900].

[2]) Jaffé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2737 [1901].

[3]) Hildebrandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4456 [1904]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 263 [1904].

[4]) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 438 [1906].

[5]) Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 213 [1880]. — Kotake, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 320 [1905].

[6]) Fromm, Hildebrandt, Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 189 [1902].

[7]) Magnus-Levy, Biochem. Zeitschr. **2**, 329 [1907].

[8]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 25 [1877]; **4**, 135 [1880]. — Magnus-Levy, Biochem. Zeitschr. **6**, 502 [1906].

[9]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 374 [1905].

Stickstoffhaltige Kohlenhydrate.

Von

Géza Zemplén-Selmeczbánya.

Chitin.[1]

Nach Araki[2]: $C_{18}H_{30}N_2O_{12}$; nach J. C. Irvine: $C_{30}H_{50}O_{19}N_4$[3]).

Die Zusammensetzung ist noch nicht endgültig festgestellt, um so weniger die Konstitution. Nach J. C. Irvine[3]) soll in dem Chitin 1 Mol. Glucosamin mit 3 Mol. Acetylglucosamin durch Austritt von 4 Mol. Wasser verbunden sein. Das natürliche Produkt wäre selbstverständlich ein höheres Polymeres dieser Formel. S. Fränkel und A. Kelly, außerdem Th. R. Offer[4]) betrachten das Chitin als polymeres Monoacetyldiglucosamin, wo die Acetylgruppe am Stickstoff gebunden ist. Die Bindung der beiden Glucosaminreste soll einerseits zwischen Aldehyd und Amin, andererseits in äthylenoxydartiger Form vorhanden sein.

Zusammensetzung, ermittelt durch verschiedene Autoren als Mittel von mehreren Analysen:

		C	H	N
Tierische Chitinpräparate	Children und Daniell	46,08%	5,96%	10,29%
	Schmidt[5])	46,66%	6,60%	6,53%
	Städeler[6])	46,32%	6,40%	6,14%
	Lelmann	46,73%	6,49%	6,59%
	Ledderhose[7]) (bei 110° getrocknet)	45,69%	6,42%	7,00%
	O. Bütschli[8])	—,—	—,—	7,4%
	E. E. Sundwik[9]) (bei 130—135° getrocknet)	46,78%	6,41%	—,—
	E. Gilson[10])	46,11%	6,98%	6,17%
	T. Araki[11])	46,35%	6,44%	6,01%
	Th. R. Offer[12])	45,53%	6,92%	7,22%
	Krukenberg[13]) (Sepienknoch.)	46,57%	6,39%	7,37%
	Krukenberg (Rückenschulp)	46,30%	6,42%	7,35%
Pilzchitin	E. Scholl[14]) (aus Boletus edulis)	46,29%	6,41%	6,03%

[1]) A. Odier, Mémoire de la Soc. d'Hist. natur. de Paris **1**, 35—38 [1823].
[2]) T. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 501 [1895].
[3]) J. C. Irvine, Journ. Chem. Soc. **95/96**, 564—570 [1909].
[4]) Th. R. Offer, Biochem. Zeitschr. **7**, 120 [1908]. — S. Fränkel u. A. Kelly, Monatshefte f. Chemie **29**, 1023—1036 [1908].
[5]) C. Schmidt, Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Tiere. Braunschweig 1845.
[6]) Städeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 21 [1859].
[7]) G. Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 213—227 [1878/79].
[8]) O. Bütschli, Med. Centralbl. **13**, 588 [1875].
[9]) E. E. Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 391 [1881].
[10]) E. Gilson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 1000 [1895].
[11]) T. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 501 [1895].
[12]) Th. R. Offer, Biochem. Zeitschr. **7**, 120 [1908]. — S. Fränkel u. A. Kelly, Monatshefte f. Chemie **29**, 1023—1036 [1908].
[13]) C. F. Krukenberg, Zeitschr. f. Biol. **22**, 480 [1887].
[14]) E. Scholl, Monatshefte f. Chemie **29**, 1023—1036 [1908].

Vorkommen: Typisch ist das Auftreten des Chitins bei Arthropoden[1]) (Odier 1823). Die Tegumente der Schmetterlingspuppen bestehen ebenfalls aus Chitin[2]) und nicht aus Pupin, wie es Griffith[3]) annahm. Wurde auch in dem Rückenschild des fossilen Pterygotus osiliensis nachgewiesen[4]). Bei vielen, besonders bei fußlosen Insektenlarven, bestehen die Fortbewegungsorgane aus einer Chitinhaut, die mit Chitinborsten bedeckt ist[5]). Die Angaben über das Vorkommen von Tunicin bei den Arthropoden[6]) beruhen auf einer Verwechslung mit Chitin. Die gereinigte Gerüstsubstanz von Vellela spirans (eine Siphonophore) besteht aus Chitin[7]). Soll in der Rückenschulpe der Cephalopoden[8]), in Loligo und Sepia[2]) [9]), in den Eihüllen der Ascariden, in den Borsten von Aphrodite aculeata[10]) usw. vorkommen. Tatsächlich zeigen die Chätae von Lumbricus, die Haut einiger Lepidoptera, die Radula einiger Mollusken und das Gehäuse von Sepia nach Entfernung von Salzen und leicht löslichen organischen Verbindungen dieselben physikalischen Konstanten wie Chitin[11]). Entgegen diesen Angaben hat Irvine gefunden, daß die Eier der Rochen, die Leibsubstanz von Tintenfischen (Loligo) und Korallpolypen (Alcyonium) kein Chitin enthalten, wie es aus der optischen Prüfung der salzsauren Lösung hervorgeht[12]). Das Chorion des Insekteneies enthält ebenfalls kein Chitin[13]). Bei den Bryozoen[14]). Garneelenhäute enthalten auf Trockensubstanz berechnet etwa 21,6%, Canthariden 10%, Sepiaschalen 2%, Krebsaugen 0,9% Chitin[15]).

Falls das Pflanzenchitin nicht identisch mit dem tierischen ist, steht es demselben entschieden sehr nahe. Die Chitinnatur gewisser Zellmembransubstanzen wurde sehr lange Zeit verkannt. Schon Braconnot[16]) erhielt aus Pilzen durch Behandeln mit kochendem Wasser und verdünntem Alkali eine weiche, elastische, geschmacklose Masse, welche er **Fungin** nannte. Verschiedene Forscher betrachteten diese Substanz wegen den Resultaten der Analyse als Cellulose[17]), obschon die charakteristische Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure nicht hervorgerufen werden konnte, und die Präparate in Kupferoxydammoniak unlöslich waren[18]). Aus diesem Grunde führte de Bary[19]) die Bezeichnung **Pilzcellulose** und Frémy[20]) die **Metacellulose** in die Literatur ein. C. Richter[21]) konnte in verschiedenen Fällen nach längerer

[1]) E. Zander, Archiv f. d. ges. Physiol. **66**, 545—573 [1897].

[2]) O. Fürth u. M. Russo, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 163—190 [1906].

[3]) Griffith, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **65**, 320—321 [1867]; Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. [3] **24**, 592 [1892].

[4]) O. Rosenheim, Proc. Roy. Soc. [Ser. B] **76**, 398—399 [1905].

[5]) W. Leisewitz, Über chitinöse Fortbewegungsapparate einiger (insbesondere fußloser) Insektenlarven. München 1906.

[6]) H. Ambronn, Mitteil. a. d. zool. Stat. zu Neapel **9**, 475 [1890]; Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Tierchemie **20**, 318 [1890].

[7]) M. Henze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **55**, 445 [1908].

[8]) Froriep, Archiv f. d. ges. Physiol. **5**, 320 [1872].

[9]) Krukenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 989—993 [1885].

[10]) N. P. Krawkow, Zeitschr. f. Biol. **29**, 177—199 [1892].

[11]) J. Sollas, Proc. Roy. Soc. [Ser. B] **79**, 474—481 [1907].

[12]) J. C. Irvine, Journ. Chem. Soc. **95/96**, 564—570 [1909].

[13]) A. Tichomiroff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 518—532 [1885].

[14]) Kraepelin, Die deutschen Süßwasserbryozoen **1**, 32 [1887]. — E. Zander, Archiv f. d. ges. Physiol. **66**, 545—573 [1897]. — Allmann, A monograph of the Freshwater Polyzoa. London 1856.

[15]) D. H. Wester, Archiv d. Pharmazie **247**, 282—307 [1909]; Pharmaceutisch Weekblad **46**, 1233—1238; 1258—1265 [1909].

[16]) M. Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. **79**, 265; **80**, 872 [1811]; Schweiggers Journ. **3**, 121 [1811].

[17]) Payen, Annales des Sc. natur. [2] **11**, 21 [1839]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **9**, 296 [1839]; Mémoires sur les développements des végétaux. 1842. — Fromberg, Journ. f. prakt. Chemie **32**, 198 [1844]. — Mulder, Allgemeine physiologische Chemie. Braunschweig 1851. S. 203; Scheikundige Onderzoekungen **2**, 52. — J. Schloßberger u. O. Döpping, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 106 [1844]. — Kaiser, Diss. Göttingen 1862. — De Bary, Morphologie und Biologie der Pilze und Flechten. Leipzig 1884. S. 9.

[18]) Schacht, Die Pflanzenzelle. 1852. S. 9.

[19]) De Bary, Morphologie und Biologie der Pilze und Flechten. Leipzig 1884. S. 9.

[20]) Frémy, Jahresber. d. Chemie **1859**, 529.

[21]) C. Richter, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **83**, I, 494 [1881]. — Wilhelm, Zur Kenntnis der Gattung Aspergillus. Diss. Straßburg 1877.

Behandlung mit Alkalien die Chlorzinkjodreaktion beobachten, welche Färbung aber auch dem Chitin zukommt, und Tschirch bezeichnete den noch unbekannten Membranbestandteil als **Mycin**[1]. Durch die Arbeiten von Gilson[2], Hoppe-Seyler[3] und besonders E. Winterstein[4] wurde dann die Pilzcellulose im wesentlichen als Chitin erkannt und seine große Verbreitung in zahlreichen Fällen bewiesen. Tanret[5] nahm an, daß Chitin in den Pilzzellmembranen mit einem speziellen Kohlenhydrat: **Fongose** verbunden ist, nach Scholl kann höchstens von einer sehr lockeren Verbindung mit stickstofffreien Kohlenhydraten die Rede sein[6]. Nach K. Ilkewitsch sollen die Zellmembranen der Pilze weder aus Cellulose noch aus Chitin, sondern aus einer besonderen Substanz: **Mycetin** bestehen[7]. Nach ihm ist die Löslichkeit der Zellwand nach der Behandlung mit Kalilauge verschieden von derjenigen des Chitins.

Chitin wurde aufgefunden in den Zellmembranen der Essigbakterien[8], der Heubacillen[9], wahrscheinlich der Tuberkelbacillen[10]. Nach Iwanoff[11] sind entschieden alle älteren Angaben über das Vorkommen von Cellulose in Bakterienmembranen unrichtig und auf eine Verwechslung mit Chitin zurückzuführen. Entgegen diesen Vorstellungen konnte van Wisselingh[12] in keinen der untersuchten Bakterien Chitin nachweisen, desgleichen Aronson[13] bei Diphtheriebacillen. Diese negativen Resultate sind aber entschieden den unsicheren mikrochemischen Methoden zuzuschreiben.

Chitinmembranen besitzen bei Pilzen u. a. die Mucorineen, Erysipheen, Aspergillus, Pyrenomyceten und Discomyceten, Ustilaginen, Uredineen, Hymenomyceten und Gasteromyceten. Wenig Chitin enthalten die Tremellineen und Dacryomyceten. Bei den Peronosporaceen und Saprolegniaceen scheint das Chitin zu fehlen[12]. E. Scholl gelang es zuerst, ganz reines Chitin aus Pilzen zu isolieren[14]. Champignons enthalten 5,14—7,2%, Mutterkorn 4,9% Chitin[15].

Zwischen den Flechten ist das Chitin ebenfalls verbreitet. In einigen Fällen, z. B. Peltigera, kommt viel Chitin in den Wänden der Hyphen vor; die meisten Flechten enthalten sehr wenig Chitin (Cladonia rangifernia, Evernia prunastri), und bei Cetraria fehlt es ganz[16][17]. Die Sporenhäute enthalten oft deutlich nachweisbares Chitin[18].

Vielleicht bei wenigen niedrigen Algen, z. B. bei den Cyanophyceen[19].

Bildung: Erfolgt schichtenweise. Entweder sehen die Beobachter die einzelnen Schichten als eine Abscheidung der zelligen Matrix des Exoskelettes an, oder sie lassen dieselben durch Umwandlung der oberflächlichen Zone jener Zellschicht entstehen[20]. Gewisse Schichten zeigen eine zellähnliche Zeichnung, welche von manchen als Abdrucke der Matrixzellen gehalten werden[21]. An einem ca. 14 Tage vor der Häutung verstorbenen Krebse bestand die

---

[1] Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie. 1889. S. 191.

[2] Gilson, La Cellule **9**, 2. Heft [1893]; **11**, 5 [1894]; Bulletin de la Soc. chim. 9. Nov. 1894; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 821 [1895]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 1000 [1895]. — J. Zellner, Chemie der höheren Pilze. Leipzig 1907. S. 129.

[3] Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3229 [1894]; **28**, 82 [1895].

[4] E. Winterstein, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **11**, 441 [1893]; **13**, 65 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3113, 3115 [1894]; **28**, 167 [1895]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 521—562 [1894]; **21**, 134—151 [1895].

[5] C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 921 [1897].

[6] E. Scholl, Monatshefte f. Chemie **29**, 1023—1036 [1908].

[7] K. Ilkewitsch, Bulletin Acad. St. Pétersbourg **1908**, 571—588.

[8] Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 541 [1899].

[9] Vandevelde u. Vincenzi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 181 [1887].

[10] Helbing, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **18**, 97 [1901].

[11] Iwanoff, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 524 [1901]. — N. P. Krawkow, Russki Wratsch **1901**, Nr. 36.

[12] Van Wisselingh, Jahrbücher f. wissensch. Botanik **31**, 656, 658 [1898].

[13] H. Aronson, Archiv f. Kinderheilk. **30**, 23 [1900].

[14] E. Scholl, Monatshefte f. Chemie **29**, 1023—1036 [1908].

[15] D. H. Wester, Archiv d. Pharmazie **247**, 282—307 [1909]; Pharmaceutisch Weekblad **46**, 1233—1238; 1258—1265 [1909].

[16] van Wisselingh, Jahrbücher f. wissensch. Botanik **31**, 667 [1898].

[17] K. Müller, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 265—298 [1905].

[18] van Wisselingh, Jahrbücher f. wissensch. Botanik **31**, 656 [1898].

[19] Kohl, Über die Organisation usw. der Cyanophyceenzelle. Jena 1903.

[20] Huxley, Der Krebs. 1881. S. 165; Internat. wissensch. Bibl. **48**.

[21] M. Braun, Arbeiten a. d. Zool. Institut in Würzburg **2**, 121 [1875].

neue Chitinhülle aus einer oberen homogenen und einer unteren Schicht mit deutlich zellähnlicher Struktur. Zahlreiche Chitinhüllen der Arthropoden und Sepiaschuppen zeigen an günstigen Stellen eine deutliche zellähnliche Zeichnung. Das Chitin der Bryozoen ist vollständig homogen[1]).

Darstellung:[2]) Aus tierischen Produkten: Hummerpanzer werden von den sichtbar anhaftenden Fleischresten mechanisch gereinigt und in verdünnte Salzsäure eingelegt. Die Salzsäure wird immer erneuert, solange sie noch Aufbrausen zeigt. Die weich gewordenen Schalen werden in strömendem Wasser mehrere Tage gewaschen, dann mit 10proz. Kalilauge, welche öfter gewechselt wird, ausgekocht, gewaschen, gepreßt und wieder in verdünnte Salzsäure eingelegt. Jetzt folgt eine Behandlung mit einer verdünnten Permanganatlösung, dann mit Natriumbisulfitlösung und zuletzt sorgfältiges Waschen mit Wasser, bis das Waschwasser keinen Rückstand mehr hinterläßt. Es darf keine Eiweißreaktionen geben und soll nur sehr geringe Mengen Asche enthalten.

Aus Pilzen: Beispiel Boletus edulis. Die mit 20facher Menge Wasser wiederholt ausgekochte Pilzmasse (bis das Filtrat nahezu farblos ist) wird mit 10proz. Kalilauge 1 Stunde in der Siedehitze behandelt. Der abgepreßte Rückstand wird so oft mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt abläuft; man wiederholt die Behandlung mit Lauge noch etwa 4mal. Die gelblichblaue plastische, mit Wasser aufquellende Masse wird mit einer 1proz. Lösung von Kaliumpermanganat stehen gelassen, dann mit verdünnter Salzsäure (1 : 40) erwärmt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 5—6% der Trockensubstanz[3]).

Nachweis und Bestimmung: Zum Nachweis empfiehlt sich die optische Untersuchung der Lösung in konz. Salzsäure und nachherige Einwirkung von salpetriger Säure. Die Anfangsdrehung des Chitins (—14,1°) und die Enddrehung des Glucosamingemisches: +56° steht in folgendem Verhältnis mit der bei der Einwirkung der salpetrigen Säure entstehenden Chitoselösung:

$$-1 : +4 : +3/2.$$

Schon 0,1 g genügt zur Identifizierung auf diesem Wege[4]). Zum mikrochemischen Nachweis empfiehlt van Wisselingh Erhitzen mit Kalilauge in geschlossenen Röhrchen auf 180°, Auswaschen der Lauge mit Alkohol und Prüfen mit Jodjodkali und sehr verdünnter Schwefelsäure auf Chitosan (rotviolett)[5])[6]).

Die quantitative Bestimmung beruht auf der großen Beständigkeit des Chitins gegen verschiedene Lösungsmittel und gegen Behandlungen mit heißen Alkalien und verdünnten Säuren[7]). (Siehe Darstellungsmethoden.)

Physiologische Eigenschaften: Aus dem Plankton des Kieler Hafens isolierte W. Benecke nach einer dem Winogradskyschen elektiven Verfahren nachgebildeten Methode eine aerobe, peritrich begeißelte, leicht Zooglöen bildende Bacillenform: Bacillus chitinovorus. Dieser verarbeitet leicht Chitin, sowie Glucosaminchlorhydrat. Vielleicht ist letzteres das Intermediärprodukt des Abbaues. Allerdings konnte in der Kulturflüssigkeit weder Glucosamin noch Zucker nachgewiesen werden. Der Bacillus ist unfähig, Chitosan zu verarbeiten. Bacillus Beneckes und einige aus faulenden Hutpilzen isolierte Bakterien spalten Chitin ebenfalls[8]). Viele auf Insekten schmarotzende Pilze (Entomophthoraceen, Labulbeniaceen) haben die Fähigkeit, Chitin anzugreifen[9]). Im Magen der Selachier ändern Chitinpanzer ihre Konsistenz, man trifft sie als papierdünne Häutchen in dem Speisebrei an. Dieselbe Veränderung sieht man aber in vitro in einer Säurelösung derselben Konzentration. Öfters fand

---

1) Kraepelin, Die deutschen Süßwasserbryozoen **1**, 32 [1887]. — E. Zander, Archiv f. d. ges. Physiol. **66**, 545—573 [1897].

2) Th. R. Offer, Biochem. Zeitschr. **7**, 107 [1908]. — E. Löwy, Biochem. Zeitschr. **23**, 50 [1910].

3) E. Scholl, Monatshefte f. Chemie **29**, 1023—1036 [1908].

4) J. C. Irvine, Journ. Chem. Soc. **95/96**, 564—570 [1909].

5) C. van Wisselingh, Jahrbücher f. wissensch. Botanik **31**, 656, 658 [1898].

6) D. H. Wester, Archiv d. Pharmazie **247**, 282—307 [1909]; Pharmaceutisch Weekblad **46**, 1233—1238; 1258—1265 [1909].

7) Als Beispiel kann die Bestimmung in Mutterkorn dienen. R. Bernhardt, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **12**, 321—340 [1906].

8) W. Benecke, Botan. Ztg. **63**, 227 [1905].

9) Zopf, Nova acta **11**, 330 [1880].

sich das Chitin im Enddarm zurück; Verdauung findet also wahrscheinlich nicht statt[1]). Yung[2]) kam nach verschiedenen Versuchen bei Selachiern und Teleostiern zu demselben Resultat. Als Chitin 24 Stunden bei 36° mit Magensaft von Selachiern in Kontakt war, konnte in der Lösung kein reduzierender Zucker nachgewiesen werden[1]). In den Hühnern war ebenfalls keine Verdauung der Chitinbestandteile der Theißblüte (Palingenia longicaudata Oliv.) zu beobachten[3]). Im Darmkanal der Schweine zeigte sich Chitin (Maikäferpanzer) ganz unverdaulich[4]). In künstlichem Magen- und Pankreassaft ist das Chitin ebenfalls unverdaulich[5]). Die Chitinschale bietet durch ihre Permeabilität dem Embryo der Nematoden einen bei verschiedenen Temperaturen verschieden starken Schutz gegen die Umgebung[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Auf Grund der etwa verschieden ausfallenden Jodreaktionen nahm N. P. Krawkow verschiedene Chitinarten an. Nach ihm soll das Chitin mit den Proteinen in den Chitingebilden als lockere Verbindung auftreten[7]). Die Präparate aus Tieren und Pilzen stimmen aber in allen wesentlichen Eigenschaften untereinander überein[5]). Hellgraue Krümel. Spezifisches Gewicht verschiedener Präparate 1,398. Brechungskoeffizient 1,550—1,557[8]). Bei Insekten und Crustaceen zeigt das Chitin oft fibrilläre Struktur. Jede Chitinfaser besteht aus abwechselnd stärker und schwächer lichtbrechenden bzw. iso- und anisotropen Abschnitten. Die Fasern der Lamellen kreuzen sich paarweise annähernd rechtwinklig[9]). Die feingepulverte Substanz in konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,16) gelöst, zeigt sofort nach dem Auflösen in 1,75 proz. Lösung $[\alpha]_D^{20} = -14,1°$. Bei Zimmertemperatur nimmt die Drehung langsam ab, schlägt in Rechtsdrehung um und hat die Enddrehung $= +56°$. Bei 40—45° ist die Reaktion schon nach 8—10 Stunden beendet. Unter Einwirkung von salpetriger Säure geht die Drehung der salzsauren Lösung auf $+25°$ zurück[10]). Die Angabe von Halliburton[11]) $[\alpha]_D = +70,6°$ ist falsch. Verbrennungswärme pro Gramm Substanz 4655,5 Cal.[12]). Die Permeabilität des Chitins der Schale der Nematodeneier haben Jammes und Martin[6]) untersucht. Für Lösungen von Neutralsalzen, Alkalien und Säuren ist die Permeabilität von der Temperatur abhängig. Bei 15° besteht Impermeabilität, bei 33° geringe Permeabilität für die Chloride des Natriums, Calciums, Magnesiums und Natriumhydrocarbonats, größere für Salzsäure, Natriumcarbonat, Kaliumchlorid und Milchsäure. Bei 38° ist die Permeabilität noch allgemeiner.

Unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in konz. Alkalien und in Kupferoxydammoniak. Löslich in konz. Schwefelsäure und Salzsäure unter Braunfärbung. Aus den Lösungen kann mit Wasser ein Niederschlag von unverändertem Chitin gewonnen werden, falls die Hydrolyse nicht zu weit fortgeschritten ist[13]). Reines Chitin kann bei 132—135° getrocknet werden, auch längere Zeit hindurch, ohne Veränderungen zu erleiden[14]). Bei der trocknen Destillation erhielt C. Schmidt Wasser, Essigsäure, Ammoniumacetat und geringe Mengen eines brenzligen Öles[15]). Verdünnte Säuren greifen langsam, aber nicht unbeträchtlich an[5]). Beim Lösen in konz. Salzsäure erfolgt langsam Hydrolyse unter Glucosaminbildung, rascher wirkt kochende Salzsäure[16]). Nach 2—3tägiger Einwirkung von 70—72 proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur kann aus der nach Aceton

[1]) M. van Herwerden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 476 [1908].
[2]) Yung, Arch. de Zool. experim. **7**, 121 [1899].
[3]) A. Zaitschek, Archiv f. d. ges. Physiol. **104**, 612—623 [1904].
[4]) E. Wolff, W. Funke u. G. Dittmann, Landw. Versuchsstationen **19**, 241 [1877].
[5]) D. H. Wester, Archiv d. Pharmazie **247**, 282—307 [1909]; Pharmaceutisch Weekblad **46**, 1233—1238, 1258—1265 [1909].
[6]) Jammes u. Martin, Compt. rend. de l-Acad. des Sc. **151**, 250—251 [1910].
[7]) N. P. Krawkow, Zeitschr. f. Biol. **29**, 177—199 [1892].
[8]) J. Sollas, Proc. Roy. Soc. **79**, 474—481 [1907].
[9]) W. Biedermann, Anatom. Anzeiger **21**, 485 [1902].
[10]) C. J. Irvine, Journ. Chem. Soc. **95/96**, 564—570 [1909].
[11]) Halliburton, Lehrb. d. chem. Physiol. u. Pathol. 1893.
[12]) Berthelot u. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 925—934 [1890].
[13]) Emmerling, Du Bois u. Reicherts Archiv **1874**, 370. — O. Bütschli, Med. Centralbl. **13**, 558 [1875]. — G. Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 213—227 [1878/79]. — C. F. W. Krukenberg, Zeitschr. f. Biol. **22**, 480—488 [1887].
[14]) E. E. Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 392 [1881].
[15]) C. Schmidt, Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Tiere. Braunschweig 1845.
[16]) G. Ledderhose, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1200 [1876]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 213—227 [1878/79]. — C. F. W. Krukenberg, Zeitschr. f. Biol. **22**, 480—488 [1887]. — E. Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3113—3115 [1894].

riechenden Lösung Monoacetylglucosamin, Monoacetyldiglucosamin und ein polymeres Monoacetyldiglucosamin isoliert werden[1][2]).

Die Hydrolyse in der Wärme ist nach einer Stunde beendet[3]). Ein Boletus-Präparat gab nach der Hydrolyse mit Salzsäure etwa 78% Glucosaminchlorhydrat. Ledderhose erhielt aus Hummerchitin 70—75% nach einstündigem Kochen. E. E. Sundwik gewann aus Chitin bis 92% Glucosaminchlorydrat[4]). Gleichzeitig entsteht in allen Fällen Essigsäure, geringe Mengen Buttersäure, auch Ameisensäure. Die Mutterlauge enthält nur wenig Ammoniak.

Die aus einer bestimmten Menge Chitin gewonnene Ausbeute von salzsaurem Glucosamin, berechnet nach dem Drehungsvermögen der salzsauren Lösung nach der Hydrolyse bei Zimmertemperatur, entspricht der Formulierung:

$$C_{30}H_{50}O_{19}N_4 + 7\,H_2O + 4\,HCl = 4\,C_6H_{13}O_5NHCl + 3\,CH_3COOH.$$

Die durch Destillation unter vermindertem Druck isolierte Essigsäure betrug nur zwei Drittel der Theorie; jedenfalls werden aber mehr als 2 Mol. Essigsäure abgespalten[5]).

Mit konz. Schwefelsäure erfolgt eine ähnliche Spaltung[4]). Berthelot erhielt nach einstündigem Kochen mit Schwefelsäure und Neutralisation mit Bariumcarbonat einen gärungsfähigen Zucker[6]), spätere Autoren konnten aber diesen Befund nicht bestätigen[3]).

Beim anhaltenden Kochen mit Säuren auf 120° werden drei Viertel des Stickstoffes in Form von Ammoniak abgespalten, gleichzeitig wird dabei reichlich Zucker gebildet[7]). Bei der Einwirkung von heißer Salpetersäure konnte ebenfalls die Bildung von Essigsäure beobachtet werden[3]), außerdem konnte durch das Kalksalz Norisozuckersäure bzw. Isozuckersäure isoliert werden[8]).

Bei der Behandlung mit Ätzkali und wenig Wasser bei 180° (als Maximum), während die Formen der Chitingewebe unverändert bleiben, zeigen die Produkte doch nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser eine vollkommene Löslichkeit in verdünnter Essigsäure. Aus dieser Lösung wird Chitosan als reicher voluminöser Niederschlag ausgefällt, während in der ersten Mutterlauge der Kalischmelze Essigsäure vorhanden ist[9]). Nach T. Araki[10]) soll sich die Reaktion nach folgender Gleichung vollziehen:

$$\underset{\text{Chitin}}{C_{18}H_{30}N_2O_{12}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Chitosan}}{C_{14}H_{26}N_2O_{10}} + \underset{\text{Essigsäure}}{2\,CH_3COOH}.$$

Dabei bilden sich Ammoniak, Wasserstoff, kleine Mengen höherer Säuren[3]) und Oxalsäure[11]). Als 5 g Chitin mit 70 g 50proz. Kalilauge 1 Stunde auf 160° erhitzt war, entstand neben Chitosan Ammoniak, etwas Ameisensäure, Oxalsäure, Spuren von Buttersäure und Weinsäure, aber kein Indol. Verwendet man gesättigte Kalilauge und erhitzt allmählich auf 250°, so entsteht außerdem Indol. Nach 40 minutigem Erhitzen mit 4 proz. Kalilauge auf 110° ist schon fast alles Chitin in Chitosan übergegangen, während bei 12 stündigem Erhitzen mit 10 proz. Kalilauge auf 100° das Chitin unverändert bleibt[12]). Alkoholische Laugen greifen langsam, aber nicht unbeträchtlich das Chitin an[12]). Der schrittweise Abbau mit Oxydationsmitteln in wässeriger Lösung führt nicht zu klaren Resultaten. Starke Salpetersäure überführt in der Kälte Chitin in Salpetersäureester von oxydierten Chitinderivaten[13]).

Hipochlorite bilden eine in Wasser lösliche Substanz von reduzierenden Eigenschaften, welche man als eine Verbindung von Glucosaminchlorhydrat mit einem dextrinartigen Kohlen-

[1]) S. Fränkel u. A. Kelly, Monatshefte f. Chemie **23**, 123—132 [1902].

[2]) Th. R. Offer, Biochem. Zeitschr. **7**, 117—127 [1908].

[3]) G. Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 213—227 [1878/79].

[4]) E. E. Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 388 [1881]. — G. Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 213—227 [1878/79].

[5]) J. C. Irvine, Journ. Chem. Soc. **95/96**, 564—570 [1909].

[6]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **47**, 227 [1858].

[7]) O. Bütschli, Med. Centralbl. **13**, 558 [1875].

[8]) F. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 118—138 [1894].

[9]) F. Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3329—3331 [1894].

[10]) T. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 508 [1895].

[11]) E. E. Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 388 [1881].

[12]) D. H. Wester, Archiv d. Pharmazie **247**, 282—307 [1909]; Pharmaceutisch Weekblad **46**, 1233—1238; 1258—1265 [1909].

[13]) O. Fürth u. E. Scholl, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 188—198 [1907].

hydrat auffassen kann[1] (?). Entgegen diesen Angaben ist nach D. H. Wester Chitin bei gewöhnlicher Temperatur in Hipochloriten und in Chlorwasser unlöslich; bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein[2].

Mit Jodlösung nimmt Chitin eine bräunliche Farbe an, die beim Waschen mit Wasser leicht verblaßt und gänzlich verschwindet[3]. Auf Zusatz von Schwefelsäure geht die Farbe ins Rötliche, zuweilen ins Violette über[4]. Gegenwart von Kochsalz verstärkt die Reaktion. Entgegen den Angaben der Literatur entfärbt Chitin eine auch nur schwach gefärbte Jodstärkelösung nicht[2]. Chlorzinkjod erzeugt eine violette Färbung; dabei muß der Jodgehalt der Lösung möglichst gering sein, und nach der Behandlung muß mit Wasser gespült werden[5]. Es sind Fälle bekannt, wo die violette Reaktion ausbleibt, obschon durch die Bildung von Glucosaminchlorhydrat und durch die Löslichkeit die Gegenwart von Chitin bewiesen war. Nach E. Zander[5] färben sich die homogenen Schichten stets nur gelb bis braun, während die Schichten mit zellähnlicher Struktur einen deutlichen Umschlag ins Violette erleiden. Methyl- und Gentianaviolett färben rosarot. Die Reaktion mit Thymol nach Molisch erzeugt Rotfärbung[6].

Die Stickstoffverteilung im Chitin wurde von Rothera ermittelt[7]:

Gesamt-N	Amid-N	Melanin-N	Monoamino-N	Diamino-N
6,97	2,19	0,265	3,94	0,08
—	2,8	0,163	—	—

Die Abspaltung des Amidstickstoffs ist wenigstens zum Teil ein sekundärer Vorgang. Nach 4½stündigem Kochen von Chitin mit Salzsäure und Zinnchlorür wurden bloß 1,14, nach 7 Stunden 2,12% Amidstickstoff erhalten.

Ein Gemisch von 16 T. konz. Salpetersäure, 16 T. ½proz. Chromsäure, 24 T. gesättigter Sublimatlösung in 60proz. Alkohol, 12 T. gesättigter wässeriger Pikrinsäurelösung und 42 T. Alkohol erweicht das Chitin, konserviert es und ermöglicht die Darstellung von sehr feinen Schnitten[8].

Derivate: Chitinnitrat (Nitrochitin). Aus gepulvertem Chitin mit einer Mischung gleicher Teile Salpetersäure und Schwefelsäure nach 2—3minutigem Einwirken. Explodiert beim Erhitzen manchmal unter 112°. Der Stickstoffgehalt war 11,67—11,93%[9]. Durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Chitin erhielten O. Fürth und E. Scholl[10] zwei Produkte, von denen das eine in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, während das andere in Alkohol, Aceton, Essigäther, Eisessig löslich, in Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform unlöslich ist. Der unlösliche Körper enthält 32,78% C, 4,95% H, 4,81% N, 44,43% O; der lösliche 33,67% C, 3,97% H, 5,61% N, 45,02% O. Beide sind Salpetersäureester von oxydierten Chitinderivaten. Die Nitrochitine zeigen eine gewisse Analogie in ihrem Verhalten mit den Nitrocellulosen. Sie verpuffen mit großer Heftigkeit unter Feuererscheinung und spalten den in den Nitrogruppen enthaltenen Anteil ihres Stickstoffs beim Schütteln der schwefelsauren Lösung mit Quecksilber, sowie bei Zusatz von Ferrosulfat in Form von Stickoxyd, bei der Hydrolyse mit Säuren und Alkalien in Form von Salpetersäure ab. Kalte konz. Salzsäure greift unter Bildung von Chlor, Nitrosylchlorid und wasserlöslichen Produkten an. Alkoholische Salzsäure löst anscheinend unter Esterbildung.

[1] C. F. W. Krukenberg, Zeitschr. f. Biol. **22**, 480—488 [1887]. — Loos, Zool. Anzeiger **8**, 330—334 [1885].

[2] D. H. Wester, Archiv d. Pharmazie **247**, 282—307 [1909].; Pharmaceutisch Weekblad **46**, 1233—1238; 1258—1265 [1909].

[3] T. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 503 [1895].

[4] N. P. Krawkow, Zeitschr. f. Biol. **29**, 183 [1892]. — Städeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 21 [1859]. — Peligot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **47**, 1034 [1858].

[5] E. Zander, Archiv f. d. ges. Physiol. **66**, 545 [1897].

[6] K. Ilkewitsch, Bulletin Acad. St. Pétersbourg **1908**, 571—588.

[7] C. H. Rothera, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 448 [1904].

[8] C. Hennings, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **17**, 311 [1900].

[9] E. E. Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 389 [1881].

[10] O. Fürth u. E. Scholl, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 188—198 [1907].

Lösliches Chitin.

C. L. Alsberg und C. A. Hedlom[1]) stellten aus dem Skelettmaterial von Limulus ein Präparat, welches mit dem Chitin anderer Tiere in Elementarzusammensetzung und Eigenschaften übereinstimmt. Durch längere Behandlung mit schwacher Salzsäure in der Kälte gewinnt es aber die Fähigkeit zu gelatinieren, und dann bildet es eine kolloidale Lösung mit Wasser. Dabei wird das Chitin teilweise in eine lösliche Form überführt, die sonst dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das unlösliche. — Die Lösungen reagieren weder mit alkalischen Kupferlösungen, noch mit Jod. Kalilauge hebt das Gelatinierungsvermögen auf, es kann aber mit Salzsäure wiederhergestellt werden. Das Molekulargewicht aus der Gefrierpunktserniedrigung ist mindestens 1974. — Ist dialysierbar und nimmt unter Bedingungen das Wasser, in dem es gelöst ist, durch die Membran mit, so daß der Raum innerhalb derselben nahezu entleert werden kann. — Es scheint als ob die Substanz einen negativen osmotischen Druck besitze.

Chitosan[2]) (Mycosin).[3])

Nach Araki vielleicht: $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$ [4]).

Aus dem Schwefelsäurebindungsvermögen kann man schließen, daß mindestens zwei Monoacetyldiglucosaminreste im Chitosankomplex verbunden sind. Die Zusammensetzung wäre demnach:

$$(C_{28}H_{50}N_4O_{19})_n$$ [5]).

Bei 115—120° getrocknet zeigt die Zusammensetzung 43,82% C, 6,68% H, 7,55% N [3]). Die Präparate geben aber je nach der Art der Trocknung verschiedene Zahlen[6]).

Bildung: Entsteht bei der Kalischmelze aus Chitin neben Essigsäure bei 180° [2]) (siehe dort).

Darstellung: 30—35 g Chitin werden mit 10fachem Gewicht festem Ätzkali und wenig Wasser versetzt und im Ölbade auf 180° erhitzt, wobei Ammoniak entweicht. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt, durch Asbest filtriert und der Rückstand bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Zur Reinigung wird in verdünnter Essigsäure gelöst, mit Natronlauge ausgefällt und vollständig ausgewaschen[7]). Fürth und Russo[8]) sowie E. Löwy[9]) nehmen nur 4fache Menge Ätzkali, halten die Schmelze 1/2 Stunde zwischen 170—180° und laugen die Masse zuerst mit Alkohol aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche, amorphe Masse. $[\alpha]_D$ in verdünnter Essigsäure (1,338 g in 100 ccm Lösung) = —17,92° [7]). Absolut unlöslich in Wasser Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, in Essigsäure und in organischen Säuren. Schwer löslich in verdünnter und konz. Schwefelsäure, in konz. Salpetersäure und konz. Salzsäure. Schon 1 proz. Schwefelsäure fällt das Chitosan aus den Lösungen aus[10]). Aus der sauren Lösung wird durch konz. Säuren und Alkalien vollständig ausgefällt. Konz. Lösungen geben mit den Salzen der alkalischen Erden und der Schwermetalle voluminöse gallertartige Niederschläge. Phosphorwolfram, Phosphormolybdänsäure, Kaliumjodomercurat, Wismutkaliumjodid fällen auch stark verdünnte Lösungen, während Pikrinsäure und Tannin nur in den konz. Lösungen Niederschläge erzeugen[11]).

[1]) C. L. Alsberg u. C. A. Hedlom, U. S. Bureau of Fisheries Laboratory at Woods Hole etc.; Journ. of biol. Chemistry **6**, 483—498 [1909]; Centralbl. f. Physiol. **23**, 882 [1909].

[2]) F. Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3329—3331 [1894]; **28**, 82 [1895]. — Rouget, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **48**, 792 [1859].

[3]) E. Gilson, La Cellule **11**, 5 [1894].

[4]) T. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 498 [1895].

[5]) E. Löwy, Biochem. Zeitschr. **23**, 47—60 [1910].

[6]) O. Fürth u. M. Russo, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 163—190 [1906].

[7]) T. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 498—510 [1895].

[8]) Fürth u. Russo, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 163 [1906].

[9]) E. Löwy, Biochem. Zeitschr. **23**, 50 [1910].

[10]) D. H. Wester, Archiv f. Pharmazie **247**, 282—307 [1909]; Pharmaceutisch Weekblad **46**, 1233—1238; 1258—1265 [1909].

[11]) E. Löwy, Biochem. Zeitschr. **23**, 47—60 [1910]. — O. Fürth u. M. Russo, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 163—190 [1906].

Gibt bei der Behandlung mit konz. Salzsäure Glucosamin und Essigsäure vielleicht nach folgender Gleichung[1]):

$$\underset{\text{Chitosan}}{C_{14}H_{26}N_2O_{10}} + 2\,H_2O = 2\,\underset{\text{Glucosamin}}{(C_6H_{13}NO_5)} + CH_3COOH\,.$$

E. Löwy[2]) schließt aus seinen Versuchen, daß die Reaktion nach der Gleichung

$$(C_{28}H_{50}N_4O_{19})_n + 5\,n\,H_2O = 4\,n\,(C_6H_{13}NO_5) + 2\,n\,(CH_3COOH)$$

vor sich geht. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid über 100° verwandelt es sich in einen Körper, der sich gegen verdünnte Säuren wie Chitin verhält, beim Schmelzen mit Ätzkali bis 180° wieder Chitosan und Essigsäure abspaltet. Ähnlich wirkt Propionsäure und Benzoesäureanhydrid. Beim Schütteln mit Benzoyl, Benzolsulfo und Naphthalinsulfochlorid in Gegenwart von Alkali erhält man körnige, sehr schwer lösliche Additionsprodukte. Dabei nimmt es auf jedes Stickstoffatom einen Arylrest auf. Kaliumpermanganat greift sehr leicht an[2]). Salpetrige Säure erzeugt eine wasser-, säure- und alkalilösliche, durch Alkohol fällbare, Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reduzierende stickstoffhaltige Substanz[3]). D. H. Wester erhielt bei der Diazotierung auch einen stickstofffreien Körper. Färbt sich mit verdünnter Jodlösung intensiv violett und die Farbe verschwindet auch beim anhaltenden Waschen mit Wasser nicht[4]). Chitosan vermag eine schwach gefärbte Jodstärkelösung zu entfärben[5]). Chitosan und ihre Salze werden von Jodjodkalium nur bei Anwesenheit von Chlorzink rotviolett[6]), von Brom scharlachrot gefärbt. Die Färbungen verschwinden leicht beim Erwärmen oder bei der Behandlung mit Alkohol[7]). Kongorot färbt das Chitosan intensiv rot[5]).

Derivate: Acetylchitosan.[8]) O. Fürth und M. Russo erhielten durch Acetylierung verschiedene schlecht charakterisierte Produkte.

Triacetylchitosan. Beim Erhitzen von Chitosan mit Essigsäureanhydrid auf 135°[9]).

Chitosanchlorhydrat.[8])[10]). Man suspendiert Chitosan in heißem Wasser, leitet Salzsäure ein, gerade bis Lösung eintritt. Beim Erkalten fällt das Chlorhydrat aus und kann durch Wiederholung der Operation gereinigt werden. Eigentümliche Biskuitformen, zuweilen quadratische Aggregate mit einer tiefen Delle. Die Kryställchen sind tetragonal oder besser pseudotetragonal. Oft werden auch feine gekrümmte Nädelchen beobachtet. Eine 1 proz. wässerige Lösung hat $[\alpha]_D = -17°$.

Chitosanbromhydrat. Darstellung und Eigenschaften wie beim Chlorhydrat. Leichter löslich als das Chlorhydrat.

Chitosansulfat[10]) $C_{28}H_{50}N_4O_{19}(H_2SO_4)_3$. Man löst Chitosan in so viel verdünnter warmer (20—30 proz.) Schwefelsäure, daß beim Erkalten Fällung erfolgt. Nach 4 maligem Umlösen erhält man etwa 70% Salz, berechnet auf das Chitin. Aus den Lösungen des Chlor- oder Bromhydrates wird durch Sulfatlösungen das schwerer lösliche Sulfat abgeschieden. Die krystallinischen Formen sind dieselben wie beim Chlor- oder Bromhydrat. Das reine Sulfat ist in Wasser unlöslich. Nimmt auf je einem Monoacetyldiglucosaminkomplex entsprechend ein Jod- oder Bromatom auf. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Chitosanphosphat.[8]) Entsteht analog dem Sulfat.

---

[1]) T. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 498 [1895].

[2]) E. Löwy, Biochem. Zeitschr. **23**, 47—60 [1910]. — O. Fürth u. M. Russo, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 163—190 [1906].

[3]) O. Fürth u. E. Scholl, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 188—198 [1907].

[4]) T. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 502 [1895].

[5]) D. H. Wester, Achiv f. Pharmazie **247**, 282—307 [1909]; Pharmaceutisch Weekblad **46**, 1233—1238; 1258—1265 [1909].

[6]) E. Zander, Archiv f. d. ges. Physiol. **66**, 545 [1897].

[7]) O. Fürth u. M. Russo, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 163—190 [1906]. — E. Löwy, Biochem. Zeitschr. **23**, 47—60 [1910].

[8]) O. Fürth u. M. Russo, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 163—190 [1906].

[9]) T. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 503 [1895].

[10]) E. Löwy, Biochem. Zeitschr. **23**, 51—60 [1910].

Aminoacetaldehyd.

Mol.-Gewicht 59,05.

Zusammensetzung: 60,90% C, 8,53% H, 23,73% N.

$$C_2H_5NO = CH_2NH_2—COH.$$

Darstellung: Aus Aminoacetal mit starker HCl [1]). Entsteht bei der Reduktion des Glykokolls mit Na-Amalgam in saurer Lösung [2]).

Nachweis: Durch Oxydation des Aminoacetaldehyds mit Sublimat und Natronlauge erhält man Pyrazin, das nach der Destillation mit Quecksilberchlorid oder Chlorgolddoppelsalz bestimmt wird [2]).

Physiologische Eigenschaften. Nach Verfütterung von 30 g Aminoacetaldehydchlorhydrat an ein Kaninchen konnte aus dem Harn 0,951 g Pyrazin als Goldchloriddoppelsalz isoliert werden. Der Aminoacetaldehyd geht demnach im tierischen Organismus nicht durch Oxydation in Pyrazin über [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rein nicht bekannt, nur als Chlorhydrat isoliert. Dieses ist ein farbloser Gummi. Der freie Aldehyd neigt zu Ringschlüssen.

Derivate: Platinchloriddoppelsalz $(CHO—CH_2NH_2)_2H_2PtCl_6 + 2\,C_2H_5OH$. Aus alkoholischer Lösung [2]). Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisiert undeutlich das normale Salz [4]).

Mit **Phenylhydrazin** und anderen Hydrazinen erhält man dieselben Verbindungen wie mit Glykolaldehyd (s. dieses).

Benzoylverbindung. Schwachgelbe Flocken [5]).

Isoserinaldehyd.

Mol.-Gewicht 89,07.

Zusammensetzung: 40,37% C, 7,91% H, 15,71% N.

$$C_3H_7O_2N = CH_2NH_2—CH \cdot OH—CHO.$$

Darstellung: Aus dem Acetal durch starke Salzsäure [6]).

Dipentosamin.

$$(C_5H_7O_3NH_2)_2 + H_2O.$$

Vorkommen: Soll in der Pferdeleber vorkommen [7]).

d-Glucosamin [8]) (Chitosamin).

Mol.-Gewicht 179,11.

Zusammensetzung: 40,20% C, 7,31% H, 7,82% N.

$$C_6H_{13}NO_5.$$

$$CH_2(OH)\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}} \cdot \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}} \cdot \overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}} \cdot CH(NH_2) \cdot COH$$ [9])

Die sterische Anordnung der Aminogruppe an dem α-Kohlenstoff ist noch unbestimmt.

[1]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 92, 464, 764 [1893].
[2]) K. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 956 [1908].
[3]) T. Kikkoji u. K. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **20**, 463—467 [1909].
[4]) A. Harries u. H. Reichardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 612 [1904].
[5]) C. Neuberg u. E. Kansky, Biochem. Zeitschr. **20**, 450—462 [1909].
[6]) Wohl u. Schweitzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 92—102 [1907].
[7]) Offer, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 399 [1906].
[8]) Vgl. auch E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten. 3. Aufl. Braunschweig **1904**.
[9]) E. Fischer u. H. Leuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 24—29 [1903].

Vorkommen: Im Chitin, in den Glucoproteiden (Mucine, Mucoide). Im Hühnereiweiß, Serum-Albumin. In all diesen und noch manchen anderen Eiweißkörpern in gebundener, komplizierter Form[1]).

Bildung: Beim Kochen des Chitins mit konz. Salzsäure tritt salzsaures Glucosamin (80 bis 90%) als einziges festes Spaltungsprodukt auf[1]). Entsteht bei der Hydrolyse der Glucoproteiden.

Aus dem Mucin des menschlichen Sputums erhält man nach 4stündiger Hydrolyse im Wasserbade bis 34% Glucosaminchlorhydrat[2]). Submaxillaris-Mucin liefert 21—23%[3]); noch mehr das Pseudomucin der menschlichen Ovarien und Ovarialcysten[4]), sowie das Paramucin[5]). Das Ovomucoid des Hühnereies gibt 10—30% Glucosaminchlorhydrat[6]). Die Mucoide der Ovarien, des Blutserums, der Eiweißdrüse des Frosches, der Eihüllen der Sepiaeier, die der Sehnen, der elastischen Gewebe und der Knochen[7]), sowie die Gallertmassen gewisser Schwämme, z. B. Chondrosia reniformis[8]), verhalten sich ähnlich. Aus Eieralbumin[9]). Vielleicht aus Serumglobulin 0,1%[10]).

Entsteht bei der Reduktion des salzsauren Lactons der d-Glucosaminsäure mit Natriumamalgam unter gleichzeitigem Zusatz von Schwefelsäure, so daß die Reaktion stets sauer bleibt[11]).

Darstellung: Aus Chitin durch Hydrolyse mit Salzsäure. Panzer und Scheren von Hummer, die mechanisch möglichst gereinigt sind, werden 24 Stunden mit kalter verdünnter Salzsäure maceriert, dann von den anhaftenden Fasern und Fleischteilen befreit. Die Masse wird mit rauchender Salzsäure zum gelinden Sieden erwärmt und bis zur Krystallisation des Glucosaminchlorhydrates eingedampft. Zur Reinigung wird das Salz in warmem Wasser gelöst und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft[12]). Die letzte Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren aus 80 proz. Alkohol. — Zur Darstellung der freien Base werden 5 g Chlorhydrat mit etwa 60 ccm Alkohol übergossen, 2,5 g Diäthylamin zugefügt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, der Niederschlag abgesaugt, nochmals in Alkohol suspendiert, eine kleine Menge Diäthylamin und einige Kubikzentimeter Chloroform zugesetzt und weitere 17 Stunden geschüttelt. Man erhält nach eventueller Wiederholung der Operation als unlösliches Produkt das freie Glucosamin, welches durch Waschen mit Alkohol, Chloroform und Alkoholäther gereinigt wird. Ausbeute 90% des Chlorhydrates[13]). C. A. Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein stellten schon früher freies Glucosamin aus dem Chlorhydrat mittels Natriummethylat in Methylalkohol dar[14]).

---

[1]) G. Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 213—227 [1878/79]; **4**, 139—160 [1880]. Näheres s. bei Chitin.

[2]) Fr. Müller, Sitzungsber. d. Gesellschaft z. Beförd. d. ges. Naturwissensch. zu Marburg **1896**, Nr. 6 (Juni u. Juli); Zeitschr. f. Biol. (N. F.) **24** [42] 562; Festschrift für C. Voit 1901. — H. Weydemann, Diss. Marburg 1896. — J. Seemann, Diss. Marburg 1898.

[3]) H. Steudel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 352—384 [1901/02].

[4]) Hammarsten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 194 [1882]. — Zängerle, Münch. med. Wochenschr. **47**, 414—415 [1900]. — C. Neuberg u. F. Heymann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 201—213 [1902]. — L. Leathes, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **43**, 245 [1899].

[5]) Panzer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 363 [1899]. — L. Leathes, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **43**, 245 [1899]. — Orgler u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 407 [1903].

[6]) K. A. H. Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 525 [1895]. — Spencer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 359 [1898]. — C. A. Zanetti, Annali di Chim. e di Farm. **26**, 529—534 [1897]. — J. Seemann, Diss. Marburg [1898]. — R. Neumeister, Zeitschr. f. Biol. (N. F.) **28** [9], 369—373 [1892]. — Fr. Müller, Zeitschr. f. Biol. **42**, 468 [1901]. — A. Oswald, Zeitschr. f. physiol. Chemie **68**, 173—180 [1910].

[7]) W. D. Cutter u. W. J. Gies, Amer. Journ. of Physiol. **6**, 155—172 [1902]. — F. B. Hawk u. W. J. Gies, Amer. Journ. of Physiol. **7**, 340—358 [1902].

[8]) O. v. Fürth, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 252—258 [1901].

[9]) Fr. Müller, Zeitschr. f. Biol. **42**, 468 [1901]. — T. Osborne u. Campbell, Amer. Chem. Journ. **22**, 422 [1899]. — Spencer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 354 [1898]. — Hofmeister, Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 159 [1898]. — Langstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 49 [1901]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 176 [1902].

[10]) E. Abderhalden, P. Bergell u. Th. Dörpinghaus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 530—534 [1904].

[11]) E. Fischer u. H. Leuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 24—29 [1903].

[12]) E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.

[13]) A. Breuer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2193—2200 [1898].

[14]) C. A. Lobry de Bruyn u. A. van Ekenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2476 [1898].

Nachweis und Bestimmung: Durch Überführung in den Benzoesäureestern[1]), wobei aber oft niedrigere Derivate entstehen, welche leicht löslich sind[2]). Bei der Hydrolyse der Proteine empfiehlt sich zum Nachweis die Verbindung mit Phenylisocyanat, welche beim längeren Erwärmen mit Essigsäure in sein Anhydrid übergeht und die Konstitution eines α-Tetraoxybutyl-ν-phenyl-μ-hydroxy-imidoazols besitzt und scharfen Schmelzpunkt hat. Da die Additionsprodukte des Phenylisocyanats mit Aminosäuren erst in saurer Lösung ausfallen, so ist eine Trennung des Glucosamins von den Aminosäuren möglich[3]). Zum Nachweis kann die Eigenschaft dienen, daß bei der Oxydation mit Salpetersäure aus Glucosamin Norisozuckersäure bzw. Isozuckersäure entsteht[2]). Für die annähernde Bestimmung eignet sich das Reduktionsvermögen oder die Abscheidung in Form des Chlorhydrates. Letztere Methode eignet sich aber nur bei Anwesenheit beträchtlicher Mengen.

Physiologische Eigenschaften: Bei der Einwirkung von Fäulnisbakterien entsteht Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure[4]). Bacillus chitinovorus verarbeitet leicht Glucosaminchlorhydrat[5]). Mit Hefe erfolgt keine Gärung[6]). Kombinierte Wirkung von Fäulnis und Hefe verursacht ebenfalls keine Gärung.

Nach Einführung von Glucosaminchlorhydrat per os an einen Hund erscheinen nach Gaben von 10—20 g ungefähr 20% dieser Substanz im Harne und zwar innerhalb der ersten 7 Stunden[7]). Nach Eingabe kleinerer Mengen (2—3 g) erscheint es nicht mehr im Harn[8]). Salzsaures Glucosamin führt zu Diarrhöe, und in den Darmexcreten läßt sich das unveränderte Produkt nachweisen[7]). Aus dem Darminhalte von Kaninchen konnte nach 12 Stunden das Tetrabenzoat isoliert werden[8]). Nach vorheriger Entleerung des Harns konnte nach subcutaner Injektion von 10 ccm 10proz. Lösung an einem Hund schon nach 15 Minuten im Harne deutliche Reduktion beobachtet werden[7]). Ein gesunder, wie ein pankreasdiabetischer Hund schieden von 30 g Glucosaminchlorhydrat 7 g im Harn wieder aus[9]). Vom subcutan injizierten Glucosamin erscheint aus 1 g 0,28—0,24% [7]) [8]). Bei glykogenfrei gemachten Kaninchen wurden von 2 g subcutan injiziertem Glucosaminchlorhydrat bis 72,5% unverändert ausgeschieden[10]). Subcutan eingeführtes Monoacetylglucosamin an Kaninchen wird vom Körper recht schlecht verwertet: aus 3 g wurden 1,22—1,27 g ausgeschieden im Harn[11]). Wenn man einem nüchternen Menschen 10 g per os eingibt, tritt im Harn nach 2 Stunden deutliche Reduktion ein, welche lange Zeit (48 Stunden) anhält. Auch beim Menschen erzeugt es Diarrhöe[7]).

Lüthje[12]) verfütterte 8 g Glucosaminchlorhydrat an einen Menschen, ohne eine optisch aktive oder reduzierende Substanz im Harn zu beobachten. Nach den Versuchen von Baumgarten[9]) war ein ähnliches Resultat nach Verabreichung von 20, 30, 40, 50 g des salzsauren Salzes an einem kräftigen Mann, einem mittelkräftigen Mädchen und an zwei Diabetikern erzielt worden. Acetylglucosamin an Kaninchen per os eingeführt wird besser verwertet. Nach Verabreichung von 2 g konnte es im Urin und Faeces der nächsten 24 Stunden nicht nachgewiesen werden. Phloridzindiabetische Kaninchen konnten ebenfalls langsam zugeführtes Acetylglucosamin in erheblichen Mengen so weit verändern, daß es sich dem Nachweis entzog[11]).

Pankreasdiabetische Hunde können größere Mengen Glucosaminkohlensäureäthylester verbrennen. Die Zuckerausscheidung der Tiere erfährt aber durch die Zufuhr dieser Substanz keine Steigerung[13]).

---

[1]) E. Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3218—3222 [1886]. — Fr. Müller, Sitzungsber. d. Gesellschaft z. Beförd. d. ges. Naturwissensch. Marburg u. Basel 1896 bis 1900. — Seemann, Diss. Marburg 1898.

[2]) C. Neuberg u. H. Wolff, Berichte d. Deutsch chem. Gesellschaft **34**, 3840—3846 [1901].

[3]) H. Steudel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 223 [1901]; **34**, 353—384 [1901/02].

[4]) G. Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 213 [1878]; **4**, 139 [1880].

[5]) W. Benecke, Botan. Ztg. **63**, 227 [1905].

[6]) F. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 241, 246 [1884]; **27**, 118 [1894]. — F. Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1257 [1886]. — E. Fischer u. F. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 138 [1894].

[7]) Th. R. Offer u. S. Fränkel, Centralbl. f. Physiol. **13**, 489—491 [1891].

[8]) F. Fabian, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 167—177 [1899].

[9]) Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **2**, 64 [1905/06].

[10]) Bial, Berl. klin. Wochenschr. **42**, 67—68 [1905]; Festnummer für Ewald.

[11]) K. Meyer, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**, 134—140 [1906].

[12]) Lüthje, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **79**, 499 [1904]; Archiv f. d. ges. Physiol. **106**, 160 [1905].

[13]) J. Forschbach, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 313—325 [1906].

K. Stolte[1]) bestimmte die Sättigungsgrenze von Kaninchen für Glucosamin. Die gefundenen Zahlen sind im Vergleiche zu den von F. Blumenthal[2]) für die verschiedenen Zuckerarten ermittelten Sättigungsgrenzen sehr niedrig. Sie werden von dem schlecht verbrennbaren stickstofffreien Zucker der Nahrung, der Lactose, um das 2,5fache, vom Traubenzucker und Fruchtzucker sogar um das 25fache übertroffen. Die Elimination des überschüssigen Glucosamins erfolgt oft innerhalb der ersten 3 Stunden. Der Übergang von Gucosamin in Fructosazin im Tierkörper konnte nicht zweifellos beobachtet werden[1]).

Glucosaminchlorhydrat ist kein Glykogenbildner, wie es an Kaninchen bewiesen wurde[2]). Versuche mit freiem Glucosamin gaben ebenfalls ein negatives Resultat, wie folgende Zahlen zeigen[3]):

Eingeführte Glucosaminmenge	Quantität des Glykogens der Leber	
	Versuchstier	Kontrolltier
3,30 g	0,2515 g	0,3719 g
4,5 g	0,1208 g	0,2937 g

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus feinen Nadeln bestehendes weißes Pulver; aus Methylalkohol umkrystallisiert, farblose, bis $1^1/_2$ mm lange Nädelchen. Bei 105° Bräunung, schmilzt bei 110° unter Braunfärbung und Zersetzung[4]) [5]). Sehr leicht löslich in Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit, schwer löslich in kaltem Methylalkohol, löslich in 38 Teilen heißem Methylalkohol, schwer löslich in kaltem und heißem Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D = +47,08°$ bis 48,64° (0,2508 g in 25 ccm Wasser bzw. 0,7455 g in 20 ccm Wasser)[4]). $[\alpha]_D = +44°$[5]). Eine ältere Angabe $[\alpha]_D = +84,98$ bis 86,40° ist irrtümlich[6]). Gibt die Pyrrolreaktion beim Erhitzen nach Zusatz von Zinkstaub beträchtlich, nach Zusatz von Zinkstaub und Ammoniak stark[7]). In feuchter Luft zersetzlich, in trockner ziemlich beständig. In wässeriger Lösung, besonders beim Erwärmen, erfolgt Ammoniakabspaltung. (Nach einstündigem Kochen etwa 10% des vorhandenen Stickstoffs.) Nach 24stündigem Stehen der wässerigen Lösung kann aus derselben kein Glucosaminchlorhydrat isoliert werden[4]), falls das Glucosamin minimale Verunreinigungen enthält. Beim Kochen der methylalkoholischen Lösung, oder nach längerem Stehen derselben, bildet sich [Fructosimin[8])] Fructosazin[1]). Dieselbe Verbindung soll sich auch bei der Zersetzung der wässerigen Lösungen bilden neben anderen amidierten Zuckern[5]). Die Zersetzung wird durch Alkali beschleunigt[5]). Reduziert alkalische und neutrale Lösungen von Salzen der Schwermetalle selbst in der Kälte nach kurzer Zeit[4]). Gibt alle charakteristische Fällungen, die beim Chlorhydrat beschrieben sind. Durch Kaliumsulfocyanplatinat wird nicht gefällt[9]). Beim Erwärmen mit Alkali spaltet Ammoniak ab unter Braunfärbung und Caramelgeruch. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht d-Erythronsäure[10]).

Durch Anlagerung von Blausäure entsteht β-Aminoglucoheptonsäure. Die Darstellung dieser Säure in größeren Mengen gelingt besser aus Glucosaminchlorhydrat mit Cyanammonium oder Glucosaminsulfat mit Cyanbarium[11]).

Durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird kaum angegriffen[12]). Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz entsteht ein nicht gärungsfähiger Zucker, welcher $C_6H_{12}O_6$-Zusammensetzung zeigt[13]), rechts dreht, stark reduziert und mit Hefe nicht gärt[14]). Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung $C_6H_{11}O_5NH_2HCl + NaNO_2$

[1]) K. Stolte, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 19—34 [1908].
[2]) E. Fabian, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 167—177 [1899].
[3]) P. Cathart, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 423—433 [1903].
[4]) R. Breuer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2193—2200 [1898].
[5]) C. A. Lobry de Bruyn u. A. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 77—85 [1899].
[6]) Hoppe-Seyler u. T. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 948 [1895].
[7]) K. Neuberg, Festschrift für Ernst Salkowski. 1904. S. 271—278; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1436.
[8]) C. A. Lobry de Bruyn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2476 [1898].
[9]) J. Guareschi, Giornale della Reale Accademia di Med. **1891**; Chem. Centralbl. **1891**, II, 621.
[10]) Orgler u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 407 [1903].
[11]) K. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4018—4020 [1902].
[12]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 658—660 [1903].
[13]) G. Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 154—159 [1880].
[14]) F. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 241—251 [1884]; **27**, 118—128 [1894]. — F. Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1257 [1886].

— $C_6H_{12}O_6$ — N_2 — NaCl + H_2O[1])[2]). Mit Salpetersäure vorsichtig oxydiert entsteht Norisozuckersäure bzw. Isozuckersäure[1]). Bromwasser erzeugt aus dem Chlor oder Bromhydrat bei gewöhnlicher Temperatur d-Glucosaminsäure (Chitaminsäure)[3]). Bei der Carbaminoreaktion ist für $\frac{CO_2}{N} = \frac{1}{x}$, x im Mittel = 0,99[4]). Salzsaures Glucosamin gibt mit 2 T. Phenylhydrazinchlorhydrat und 3 T. Natriumacetat, mit 20facher Menge Wasser, im Wasserbade erhitzt, Phenylglucosazon, jedoch viel langsamer (3 Stunden) als eine Glucoselösung[5]). Wird das salzsaure Glucosamin mit Silbercarbonat behandelt, so entsteht eine Lösung, die auf 70° erwärmt, rasch reichliche Mengen Glucosazon gibt[6]). Mit Chinon entsteht eine intensiv rotbraune Färbung[2]). Die gewöhnlichen Farbenreaktionen der Aldo- und Ketohexosen, sowie der Pentosen entstehen mit Glucosamin nicht[7]).

Derivate: Glucosaminkalium.[8]) Beim Fällen einer konz. Lösung von Glucosaminchlorhydrat mit alkoholischem Kali.

Glucosaminchlorhydrat $C_6H_{11}(NH_2)O_5 \cdot HCl$. Mol.-Gewicht 215,58. Zusammensetzung: 33,40% C, 6,54% H, 6,50% N, 16,45% Cl. Wird aus Chitin dargestellt (siehe Darstellung) oder durch Neutralisation der freien Base mit Salzsäure. Tritt in zwei Modifikationen auf[9]). α-Form: Glänzende, monokline Krystalle; Achsenverhältnis a : b : c = 1,5889 : 1 : 0,7786, β = 85° 30′[10]). Deutliche Hemimorphie nach der Symmetrieachse[10]). Die Lösung zeigt $[\alpha]_D^{20} = +100°$, die bei längerem Stehen auf +72,5° herabsinkt. Die β-Form entsteht durch Auflösen der α-Form in 2 T. Wasser von 60° und Eingießen der Lösung in 10 T. Alkohol. Hexagonale Nädelchen $[\alpha]_D^{20} = +72,5°$. Die von den beiden Modifikationen verursachte Birotation hat schon E. E. Sundwick beobachtet[11]). Ältere Angaben für die Enddrehung:

Gehalt der Lösung in Proz.	$[\alpha]_D$
9,9808	+69,18°[8])
15,6020	+69,31°
16,7140	+70,15°
13,59	+70,60°[12])
6,99	+70,62°
4,20	+71,81°
5,16	+74,64°[13])
2,59	+70,61°
0,9288 in 10 ccm	+73,8°[14]).

Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt deutlich süß, mit einem bitteren, salzigen Nachgeschmack. Beim Eindampfen der Lösungen tritt leichte Braunfärbung ein. Die Lösung reagiert sauer, reduziert Fehlingsche Lösung ebenso stark wie Traubenzucker, wenn man die Reduktion auf die Molekulargewichte bezieht. 1 ccm = 5,986 mg salzsaures Glucosamin. Gibt auch die übrigen Reduktionsproben[8]). Über die Verdeckung der Reduktion durch andere in Lösung befindliche Körper hat J. Lewinski Versuche angestellt[15]). Gärt nicht mit Hefe. Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt Braunfärbung und Ammoniakentwicklung ein, wobei auch Caramelgeruch wahrnehmbar ist. Mit

1) F. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 241—251 [1884]; **27**, 118—128 [1894]. — F. Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1257 [1886].
2) G. Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 154—159 [1880].
3) E. Fischer u. F. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 138—147 [1887]. — K. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4012—4023 [1902].
4) H. Liebermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 84—91 [1908/09].
5) F. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 50 [1886].
6) C. A. Lobry de Bruyn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2476 [1898].
7) Rosin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 555 [1903]. — Neubauer, Monatshefte f. Chemie **24**, 460 [1903].
8) G. Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 139—160 [1880].
9) C. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 802 [1897].
10) A. Fock, Zeitschr. f. Krystallographie **14**, 49—61 [1888].
11) E. E. Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 157 [1902].
12) T. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 507 [1895].
13) F. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 52 [1886].
14) E. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 138 [1895/96].
15) J. Lewinski, Berl. klin. Wochenschr. **43**, 125—127 [1906].

Natronlauge auf 100° erhitzt, entsteht Pyrocatechin und Milchsäure[1]). Beim mehrstündigen Erhitzen mit konz. Salzsäure, unter Zusatz von Zinnchlorür bleibt die Lösung farblos und das Glucosamin unverändert, ohne Zinnchlorürzusatz tritt braune Färbung ein, doch bleibt die Hauptmenge unzersetzt. Nach mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure und Chlorammonium tritt bald Braunfärbung und Abscheidung eines schwarz gefärbten körnigen Produktes ein[2]). Durch neutrales und basisches Bleiacetat wird nicht gefällt, aber mit Bleiacetat und Ammoniak vollständig. Bildet mit Platinchlorid kein Doppelsalz, gibt keinen charakteristischen Niederschlag mit Phosphorwolframsäure. Kaliumjodomercurat erzeugt einen fein krystallinischen Niederschlag[1]). Beschrieben ist das Glucosaminchlorhydrat-p-nitrophenylhydrazon[3]).

Doppelsalz mit Bleichlorid[4]) (?). Nach Schütteln einer Lösung von Glucosaminchlorhydrat mit überschüssigem Bleihydroxyd und vorsichtigem Eindampfen krystallisiert erhalten. Sehr unbeständig.

Glucosaminbromhydrat[5]) $C_6H_{13}NO_5 \cdot HBr$. Mol.-Gewicht 260,04. Aus Chitin mit Bromwasserstoffsäure, wie das Chlorhydrat[5]), oder beim Versetzen einer methylalkoholischen Lösung von Glucosamin mit starker Bromwasserstoffsäure[6]). Farblose, glänzende Krystalle. Monosymmetrische Prismen, ähnlich und isomorph mit dem Chlorhydrat $a : b : c = 1,5889 : 1 : 0,7786$; $\beta = 85° 30'$. Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene, erste Mittellinie fällt in diese und ist nur wenig gegen die Normale zu (100) geneigt[7]). Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Äther. Zersetzt sich an der Luft beim Erwärmen, falls es feucht ist. Beschrieben ist das Glucosaminbromhydrat-p-nitrophenylhydrazon[3]).

Glucosaminjodhydrat[6]) $C_6H_{13}NO_5 \cdot HJ$. Mol.-Gewicht 307,04. Aus methylalkoholischen Lösungen von Glucosamin auf Zusatz von starker Jodwasserstoffsäure und Äther. Farblose Plättchen. Beim langsamen Verdunsten der Lösungen über Schwefelsäure große glasglänzende Platten. Über 135° Bräunung, gegen 165° Zersetzung unter Abscheidung schwarzer, teeriger Produkte. Leicht löslich in Wasser, in Methyl- und Äthylalkohol.

Glucosaminsulfat[6]) konnte in analoger Weise wie das Jodhydrat krystallisiert erhalten werden[6]). Aus dem Chlorhydrat, mittels Silbersulfat, oder beim wiederholten Eindampfen des salzsauren Salzes mit Schwefelsäure[4]).

Glucosaminnitrat[4]). Aus Chlorhydrat mit äquivalenter Menge Silbernitrat. Krystallisiert schwierig und unvollständig in einzelnen Nadeln nach langem Stehen.

Glucosaminoxalat[3]) $C_{14}H_{28}N_2O_{14}$. Mol.-Gewicht 448,24 (neutr. Oxalat). Beim Versetzen einer frisch bereiteten Lösung von Glucosamin in möglichst wenig Wasser, mit einem kleinen Überschuß einer alkoholischen Oxalsäurelösung und hierauf mit Alkohol und Äther fällt zunächst das Oxalat als Öl, welches alsbald krystallisiert. Feine Nadeln aus Wasser auf Zusatz von Alkohol. Gegen 145—150° Bräunung; Schmelzp. gegen 153° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Äther.

Glucosamincitrat und **Tartrat** konnten dargestellt werden wie das Oxalat[6]).

Glucosaminmonoacetat[8]) $C_6H_{11}O_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Mol.-Gewicht 221,13. Beim Versetzen einer konz. Glucosaminlösung in Methylalkohol mit Essigsäureanhydrid und nach mehrstündigem Stehen mit Äther oder beim Schütteln von Glucosamin in Gegenwart von Methylalkohol mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid. Ausbeute 90%. Durch Eindampfen von äquimolekularen Mengen Kaliumacetat und Glucosaminchlorhydrat[4]). Aus Chitin durch Schwefelsäurehydrolyse in der Kälte[9]). Bis 3 mm lange, dicke monokline Nadeln aus heißem Methylalkohol. Über 150° Bräunung, gegen 190° Zersetzung ohne scharfen Schmelzpunkt. Leicht löslich in Wasser und in kochendem Methylalkohol. 0,2717 g in 15 ccm Wasser zeigen $[\alpha]_D = +36,33°$; 0,2342 g in 15 ccm Wasser $[\alpha]_D = +39,71°$[9]). Brechungsexponent 1,52, geringe Doppelbrechung, die Auslöschung ist nicht vollkommen[9]).

α-Glucosaminpentaacetat[10]) $C_6H_8NO_5(CH_3CO)_5$. Mol.-Gewicht 389,19. Aus 3 g Glucosaminchlorhydrat mit 4 g Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid nach 3—4 minutigem

---

1) G. Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 139—160 [1880].
2) L. Langstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 49—57 [1900].
3) K. Neuberg u. H. Wolff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3842 [1901].
4) G. Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 152—153 [1880].
5) F. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 51 [1886].
6) R. Breuer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2197—2198 [1898].
7) A. Fock, Zeitschr. f. Krystallographie **14**, 49—61 [1888].
8) R. Breuer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2198 [1898].
9) S. Fränkel u. A. Kelly, Monatshefte f. Chemie **23**, 123—132 [1902].
10) C. A. Lobry de Bruyn u. W. A. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 77—85 [1899].

Kochen. Die Masse wird in 50 ccm Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert, mit Chloroform fraktioniert ausgeschüttelt und dieses verdunstet. Nadeln. Schmelzp. 183,5°. Wenig löslich in Wasser und in Alkohol (bei 25° lösen 100 ccm 0,98 bzw. 0,89 g), wenig in wässerigem Alkohol und Benzol, ist optisch inaktiv und gibt beim Kochen mit Salzsäure Glucosaminchlorhydrat.

β-Glucosaminpentaacetat[1]) $C_6H_8NO_5(CH_3CO)_5$. Mol.-Gewicht 389,19. Krystallisiert aus den Mutterlaugen der α-Verbindung. Lange Nadeln. Schmelzp. 133°. Leicht löslich in Alkohol (100 g Lösung enthalten bei 25° 11,3 g) und in Chloroform. $[\alpha]_D$ in Chloroform (c = 2) = +86,5°. Mit Salzsäure wird Glucosaminchlorhydrat regeneriert.

Polymeres Acetyldiglucosamin[2]) $(C_{14}H_{26}N_2O_{10})_n$. Mol.-Gewicht 382,23. Entsteht bei der partiellen Hydrolyse von Chitin mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. 40 g werden in 200 ccm 70proz. Schwefelsäure 24 Stunden stehen gelassen, die beinahe klare Lösung durch Glaswolle filtriert und mit vierfacher Menge Methylalkohol versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Methylalkohol und Äther gewaschen, dann zur Entfernung der Schwefelsäure mit heißem Wasser behandelt, endlich nach dem Waschen mit Alkoholäther unter vermindertem Druck getrocknet. Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Alkalien, in Alkohol und in Äther; löslich in konz. Schwefelsäure. Jodkalium erzeugt eine leichte rötlichbraune Färbung, welche auf Zusatz von Schwefelsäure ins Rotviolette übergeht. Reduziert weder Fehlingsche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung und reagiert nicht mit Phenylhydrazin.

Monoacetyldiglucosamin[2]) $C_{12}H_{23}N_2O \cdot CH_3 \cdot CO$. Mol.-Gewicht 254,23. Entsteht bei der partiellen Hydrolyse des Chitins mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Man versetzt die Mutterlaugen vom polymeren Acetyldiglucosamin mit Ätzbaryt bis zur schwach blauen Reaktion auf Kongopapier und behandelt mit Bariumcarbonat. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wird die Masse mit heißem Wasser versetzt, der Barytrest entfernt und das Filtrat mit vierfacher Menge Methylalkohol versetzt. Man filtriert die geringe Ausscheidung ab und fällt die abermals mit Methylalkohol versetzte und filtrierte Lösung mit Alkohol. Es empfiehlt sich, die Substanz durch Umfällen zu reinigen, da sonst reduzierende Verunreinigungen dabei bleiben. Schneeweiße, amorphe Substanz. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt gegen 194° unter Bräunung und gleichzeitiger Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, wenig in heißem Alkohol, fast unlöslich in Methylalkohol. Bei einer 0,5proz. Lösung konnte im 2 dm-Rohr keine Drehung wahrgenommen werden. Gibt keine Jodreaktion und keinen Niederschlag mit neutralem oder basischem Bleiacetat[3]). Identisch mit dem Körper von Fränkel und Kelly[3]).

Glucosamintetrabenzoat $C_6H_9NO_5(C_6H_5CO)_4$. Mol.-Gewicht 595,24. Aus 5 g Glucosaminchlorhydrat in 20 ccm Wasser beim Schütteln mit 20 ccm Benzoylchlorid und 140 ccm 10proz. Natronlauge. Lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 197—198° unter Bräunung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, schwerer in Äther. Es gibt mit starken Säuren nur unbeständige Salze, welche schon durch Wasser zerlegt werden[4]). Unlöslich in verdünnten, löslich in konz. Säuren unter Abspaltung von Benzoesäure. Mit Alkali tritt vollständige Zersetzung ein[5]). Reagiert nicht mit Blausäure und Phenylhydrazin. Rauchende Salpetersäure bildet ein Dibenzoat.

Glucosamindibenzoat. Man versetzt 2 g Glucosamintetrabenzoat mit schwach erwärmter Salpetersäure, bis Lösung eintritt, gießt in Wasser, wobei das Öl langsam erstarrt und aus Alkohol in glänzenden feinen Nadeln krystallisiert. Schmelzp. 166° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Unlöslich in Wasser und Äther, in Alkohol und Eisessig leichter löslich als das Tetrabenzoat. Die alkoholische Lösung verflüssigt Natriumamalgam ohne Gasentwicklung[5]).

Glucosaminpentabenzoat[6]) $C_6H_8(C_7H_5O)_5NO_5$. Mol.-Gewicht 699,27. Bei der Benzoylierung nach Baumann, oder beim Erhitzen von Glucosaminchlorhydrat mit Benzoylchlorid auf 150 bis 160°. Feine Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 215°. Unlöslich in Wasser,

---

[1]) C. A. Lobry de Bruyn u. W. A. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 77—85 [1899].

[2]) Th. R. Offer, Biochem. Zeitschr. **7**, 117—127 [1908].

[3]) S. Fränkel u. A. Kelly, Monatshefte f. Chemie **23**, 123—132 [1902].

[4]) E. Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3218—3222 [1886].

[5]) L. Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 356—365 [1890].

[6]) G. Pun, Monatshefte f. Chemie **12**, 435—440 [1891].

schwer in kaltem Alkohol (200 T.), leicht in heißem. Wasser bildet amorphe Massen niedriger Benzoate[1]).

Glucosamintribenzoat.[2]) Soll ebenfalls bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann entstehen.

Glucosaminmonochlorkohlensäureäthylester[3])

$$CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot \underset{NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5}{CH} \cdot CHO \qquad C_9H_{17}O_7N.$$

Mol.-Gewicht 251,15. Beim Schütteln einer etwa halb gesättigten Lösung von Glucosaminchlorhydrat mit einem Überschuß von feingepulvertem Bleioxyd, unter allmählichem Zusatz der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthylester. Nach Zusatz von Alkohol wird das Filtrat eingedampft, wobei das Produkt auskrystallisiert. Bräunt sich bei 165° und schmilzt gegen 166—167° unter Geruch nach Caramel. Leicht löslich in heißem Wasser; 100 ccm der kalt gesättigten Lösung enthalten 32,66 g. Weniger löslich in Alkohol; 100 ccm enthalten 0,2675 g. Unlöslich in Äther und Benzol. $[\alpha]_D$ in 14,85 proz. wässeriger Lösung $+33,18°$. Gibt die Molischsche Furfurolreaktion und reduziert Wismut und Kupfersalze. Bildet nicht leicht Salze. Mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat auf dem Wasserbade entsteht ein rotbrauner krystallinischer Niederschlag, welcher in heißem Wasser nicht sehr leicht löslich ist: leichter in heißem Alkohol. Schmelzp. gegen 180—181°. Die Analyse paßt auf die Formel $C_{12}H_{14}O_3N_2$. Bei der Reaktion ist entschieden die $NH_2—CO—O—C_2H_5$-Gruppe abgespalten.

Glucosaminoxim[4]) $C_6H_{14}N_2O_5$. Mol.-Gewicht 194,13. Aus einer alkoholischen Hydroxylaminlösung, welche aus 4,6 g Chlorhydrat dargestellt war, und 6 g Glucosamin unter Zusatz von Methylalkohol in der Wärme. Die Lösung scheidet auf Zusatz von Äther und nach 12stündigem Stehen prismatische Krystalle. Umkrystallisierbar aus heißem Alkohol. Aus Glucosaminoximchlorhydrat durch Behandeln mit Diäthylamin wie bei der Darstellung des freien Glucosamins. Gegen 100° Bräunung, Schmelzpunkt unscharf gegen 127°.

Glucosaminoximchlorhydrat[5]) $C_6H_{14}N_2O_5 \cdot HCl$. Mol.-Gewicht 230,60. Aus einer möglichst konz. wässerigen Lösung von 15 g Hydroxylaminchlorhydrat, mittels 4,6 g metallischem Natrium in 80 ccm abs. Alkohol dargestellten Lösung von freiem Hydroxylamin nach 12stündigem Stehen mit 20 g Glucosaminchlorhydrat und Einengen bei 40—50° bis zur beginnenden Krystallisation. Glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 166°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und in heißem verdünnten Alkohol. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhitzt, entsteht Pentaacetylglucosaminsäurenitril[6]). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam wird unter Ammoniakabspaltung und Bildung brauner, nicht krystallisierbarer Produkte völlig zersetzt[7]).

Glucosamindiphenylhydrazon[4]) $C_{18}H_{23}N_3O_4$. Mol.-Gewicht 345,21. Glucosaminchlorhydrat wird in möglichst wenig Wasser gelöst, die genau äquivalente Menge alkoholischer Kalilauge zugesetzt, eine halbe Stunde trockne Kohlensäure eingeleitet und etwas geglühtes Kaliumcarbonat zugefügt. Die abgegossene Lösung wird mit einem der verwendeten Glucosaminmenge gleichen Gewicht Diphenylhydrazin versetzt und nach 48 Stunden die Masse mit Petroläther überschichtet. Lange farblose Nadeln. Gegen 140° Bräunung; Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 162°. Löslich in warmem Wasser unter Zersetzung; unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

Glucosaminsemicarbazon[4]) $C_7H_{16}N_4O_5$. Mol.-Gewicht 236,17. Aus Glucosaminsemicarbazonchlorhydrat durch Behandeln mit Diäthylamin in der Wärme in alkoholischer Lösung. Kleine farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. gegen 165° unter starker Zersetzung.

Glucosaminsemicarbazonchlorhydrat[4]) $C_7H_{16}N_4O_5 \cdot HCl$. Mol.-Gewicht 272,64. Aus einer frisch dargestellten alkoholischen Lösung von freiem Semicarbazid mit etwa $^3/_4$ äquivalenter Menge Glucosaminchlorhydrat auf dem Wasserbade unter Wasserzusatz, bis Lösung erfolgt. Die unter vermindertem Druck eingeengte Lösung erstarrt nach mehreren Tagen krystallinisch. Farblose Nadeln aus heißem Alkohol. Färbt sich gegen 140° bräunlich und

---

1) F. Müller, Zeitschr. f. Biol. **42**; Jubelband für C. Voit. 468 [1901].
2) O. v. Fürth, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 252—258 [1901].
3) J. Forschbach, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 313—325 [1906].
4) R. Breuer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2198—2200 [1898].
5) E. Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1392—1393 [1896].
6) K. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4017 [1902].
7) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 658—660 [1903].

zersetzt sich zwischen 160 und 170°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Methylalkohol und Alkohol.

Glucosaminphenylisocyanat und **Anhydrid**[1]). Aus 2,25 g Glucosaminchlorhydrat in 30 ccm Wasser und 10 ccm Normalalkali, nach tropfenweisem Zusatz von 1,19 g Phenylisocyanat unter Schütteln und Kühlung. Es fällt das Phenylisocyanat aus, welches nach etwa 1 stündigem Erhitzen mit 20 proz. Essigsäure im Wasserbade in ein Anhydrid übergeht.

$$\begin{array}{l} \quad N - C_6H_5 \\ (OH)C \quad CH \\ \quad\; \| \qquad | \\ \quad N - C \qquad = C_{13}H_{16}N_2O_5 \\ \qquad\; | \\ \quad [CH(OH)]_3 \\ \qquad\; | \\ \quad CH_2OH \end{array}$$

α-Tetraoxybutyl-ν-phenyl-μ-hydroxy-imidazol

Mol.-Gewicht 280,15. Letzteres Produkt reduziert im Gegensatz zum Phenylcyanat nicht mehr Fehlingsche Lösung. Schmelzp. 210°, nachdem schon bei 200° Bräunung eintritt. Wenig löslich in kaltem Wasser (100 ccm lösen 0,6464 g) und Alkohol, leicht in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung reagiert neutral und gibt mit Metallsalzen keine Fällung. Eine 0,65 proz. wässerige Lösung zeigt $[\alpha]_D = +76,9°$. Die Ausbeute beträgt in 10 proz. Lösung etwa 90%, in 1 proz. 80%, in 0,5 proz. etwa 65% der Theorie.

Glucosamin-Phenylsenföl-Verbindung: α-Tetraoxybutyl-ν-phenyl-imidazolyl-μ-mercaptan[2])

$$\begin{array}{l} N = C(SH) \\ \qquad\qquad \rangle N \cdot C_6H_5 = C_{13}H_{16}O_4N_2S \\ (C_4H_9O_4)C = CH \end{array}$$

Mol.-Gewicht 296,22. Aus 3,6 g Glucosamin und 2,0 g Phenylsenföl. Aus 4,3 g Glucosaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser mit der berechneten Mengen Natriumcarbonatlösung und 2 g Phenylsenföl und zur klaren Lösung erforderlichen Menge Aceton. Nach 48 Stunden wird die Lösung eingedampft, das schnell erstarrende Öl mit Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Durchsichtige, derbe Prismen aus Alkohol; federförmig geordnete lange Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 208°. Leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol, wenig in beiden kalten Lösungsmitteln und in Aceton, unlöslich in Äther und in Benzol. $[\alpha]_D = +58° 20'$ bei $c = 2$. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung oder ammoniakalische Silberlösung. Die konz. wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat eine flockige Fällung, welche in heißem Wasser löslich ist und beim Erkalten sich gallertartig ausscheidet. Mit Kupfersulfat dunkelbrauner Niederschlag. Löslich in heißem Wasser mit hellgrüner Farbe. Mit Quecksilberchlorid farblose flockige Fällung.

Glucosamin-Allylsenföl-Verbindung: α-Tetraoxybutyl-ν-allyl-imidazolyl-μ-mercaptan[2])

$$\begin{array}{l} N = C(SH) \\ \qquad\qquad \rangle N \cdot C_3H_5 = C_{10}H_{16}O_4N_2S \\ (C_4H_9O_4)C = CH \end{array}$$

Mol.-Gewicht 260,22. Entsteht wie die Phenylverbindung aus Glucosamin und Allylsenföl in Acetonlösung. Krystallisiert etwas schwerer und ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich. Langgestreckte Prismen. Schmelzp. 138°.

d-Glucosaminsäure[3]) (Chitaminsäure)[4]), **α-Amino-d-gluconsäure** $C_6H_{13}O_6N$. Mol.-Gewicht 195,11. Bei 2—3 wöchentlicher Einwirkung von Bromwasser auf Glucosaminbromhydrat. Ausbeute 20—40% des Bromhydrates. Aus Glucosaminchlorhydrat nach 4 wöchigem Stehen (Ausbeute 40%)[5]). Aus d-Arabinosimin (50 g), welches mit Blausäure eine halbe Stunde bei 40° behandelt war. Ausbeute 10% des angewandten Imins[6]). Farblose, glänzende

[1]) H. Steudel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 223 [1901].
[2]) K. Neuberg u. H. Wolff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3843 [1901].
[3]) E. Fischer u. H. Leuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3787—3805 [1902].
[4]) E. Fischer u. F. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 138—147 [1894].
[5]) K. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4012—4023 [1902].
[6]) E. Fischer u. H. Leuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 24—29 [1903].

Blättchen oder Nadeln aus Wasser. Über 250° verkohlt, ohne zu schmelzen[1]). Entwickelt beim Erhitzen Fichtenspan rötende Dämpfe[2]). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, verhältnismäßig schwer in kaltem, 1 : 36,7—38,6 bei 20°, wenig in Alkohol und gar nicht in Äther[1]). Schmeckt süß, kuchenartig[2]). Optisch beinahe inaktiv (6,6 proz. wässerige Lösung $[\alpha]_D = +1,5°$). Eine Lösung in $2^1/_2$ proz. Salzsäure zeigte im 2 dm-Rohr $\alpha = -3,17°$ (8,83 proz. Lösung, spez. Gew. 1,0465). $[\alpha]_D^{18}$ (Enddrehung nach 24 Stunden) $= -14,49°$ (8,84 proz. Lösung in $2^1/_2$ proz. Salzsäure)[3]). Charakteristisch ist das Kupfersalz $(C_6H_{12}NO_6)_2Cu$, welches beim Kochen der Säure mit Kupfercarbonat entsteht und beim Erkalten der Lösung als blaue Krystallmasse ausfällt. Das Silbersalz krystallisiert in weißen Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Chlorhydrat und Bromhydrat krystallisieren ebenfalls. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 100° entsteht eine Säure, welche nach der Zusammensetzung eine Aminooxycapronsäure zu sein scheint[1]). Bei der Reduktion von 6 g Glucosaminsäure mit 6 g Phosphor und 25 g Jod auf Zusatz von 20—25 ccm Wasser und vierstündigem Erhitzen entsteht ebenfalls eine Aminooxysäure, welche mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 140° sich in α-Aminocapronsäure (Schmelzp. 285°) umwandeln läßt[2]). Bei der Einwirkung von Silbernitrit entsteht Chitarsäure[1]). Bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in der Wärme geht es wahrscheinlich in das salzsaure Lacton der d-Glucosaminsäure über[3]). Bekannt sind noch die Phenylisocyanatverbindung, die Phenylsenfölverbindung und das Brucinsalz[2]). Bei der Acetylierung entsteht ein Produkt: $C_{10}H_{15}O_5N$ mit Schmelzp. 125°[2]).

Glucosamin-α-naphthylurethan[4]) $\begin{array}{l}CH_2 \cdot OH(CH \cdot OH)_3 \cdot CH \cdot CHO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}\end{array}$. Prismen. Schmelzp. 234—236°. Die alkoholische Lösung reduziert direkt Fehlingsche Lösung.

Formylglucosamin (?) $C_7H_{15}O_6N$[5]) [6]).

d-Isoglucosamin[7]) (Fructosamin).

Mol.-Gewicht 179,11.

Zusammensetzung: 40,20% C, 7,31% H, 7,82% N.

$$C_6H_{13}NO_5.$$

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ OH \cdot C \cdot H \\ | \\ OH \cdot C \cdot H \\ | \\ H \cdot C \cdot OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array}$$

Darstellung: In ein Gemisch aus 6 T. abs. Alkohol und 2 T. Wasser trägt man 1 T. Phenylglucosazon, erhitzt auf 40—50°, dann fügt man nach und nach 2,5 T. Zinkpulver und 1 T. Essigsäure hinzu. Danach filtriert man, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff, engt bei 50° im Vakuum ein, löst in Alkohol, fügt Äther hinzu. Bald krystallisiert der braune Niederschlag, welcher aus Isoglucosaminacetat besteht. Reinigen mit abs. Alkohol in der Kälte[7]). Ausbeute 10 bis 12% vom Phenylglucosazon.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. Drehung links. Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat rasch Phenylglucosazon. Gibt mit Säuren Salze. Bei der Behandlung des sauren Oxalates in eiskaltem Wasser mit Natriumnitrit und allmählich steigender Temperatur bis 20° wird unter voll-

---

[1]) E. Fischer u. F. Tiemann, Berichte d. Deutch. chem. Gesellschaft **27**, 138—147 [1894].
[2]) K. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4012—4023 [1902].
[3]) E. Fischer u. H. Leuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 24—29 [1903].
[4]) C. Neuberg u. E. Hirschberg, Biochem. Zeitschr. **27**, 339—347 [1910].
[5]) P. Ehrlich, Münch. med. Wochenschr. **1901**, Nr. 15.
[6]) F. Pröscher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 520 [1901].
[7]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1920 [1886].

ständiger Eliminierung des Stickstoffs nach etwa 5 Stunden Fructose gebildet nach der Gleichung[1]):

$$C_6H_{13}O_5N + HNO_2 = C_6H_{12}O_6 + N_2 + H_2O.$$

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung geht es in ein Gemisch von d-Mannamin und d-Glucamin über[2]). Mit Alkalien erfolgt Ammoniakabspaltung und Braunfärbung[3]).

Derivate: Isoglucosaminacetat[3]) $C_6H_{13}NO_5 \cdot C_2H_4O_2$. Mol.-Gewicht 239,15. Feine Nadeln. Braunfärbung bei 135°. Schmelzpunkt unscharf. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in abs. Alkohol, unlöslich in Äther.

Isoglucosaminoxalat[3]) $C_6H_{13}NO_5 \cdot C_2H_2O_4$. Mol.-Gewicht 269,13. Krystalle aus einer Lösung des Acetats und alkoholischer Oxalsäure. Zersetzungsp. 140—150° (Gasentwicklung). Löslich in Wasser, fast unlöslich in abs. Alkohol[3]).

Isoglucosaminchlorhydrat. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und konz. Salzsäure.

Isoglucosaminsulfat. Leicht löslich in Wasser, wird durch Alkohol und Äther als Sirup gefällt.

Isoglucosaminpikrat. Gelbe, warzenförmig vereinigte Kryställchen beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Acetates mit Pikrinsäure und Äther.

d, l-Isoglucosamin[1]) (α-Acrosamin)[1]).

Mol.-Gewicht 179,11.

Zusammensetzung: 40,20% C, 7,31% H, 7,82% N.

$$C_6H_{13}NO_5.$$

Darstellung: Durch Reduktion des d, l-Phenylglucosazons mit Zinkstaub und Essigsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup. Löslich in Alkohol, Wasser. Reduziert. Beim Erhitzen mit Alkalien Braunfärbung und Ammoniak-Entwicklung. Zeigt sonst ähnliche Eigenschaften wie die d-Form.

Derivate: d, l-Isoglucosaminoxalat $(C_6H_{13}NO_5)_2C_2H_2O_4$. Mol.-Gewicht 448,24.

Galaktosamin.

Mol.-Gewicht 179,11.

Zusammensetzung: 40,20% C, 7,31% H, 7,82% N.

Aus den Eiweißdrüsen des Frosches ließ sich ein Körper isolieren, welcher von Schulz und Ditthorn als Galaktosamin[4]) angesehen wurde. Existiert nach A. van Ekenstein und J. J. Blanksma nicht[5]).

d-Isogalaktosamin (Galaktosamin)[6]).

Mol.-Gewicht 179,11.

Zusammensetzung: 40,20% C, 7,31% H, 7,82% N.

Darstellung: 50 g Galaktosazon werden mit 100 g Wasser und 300 ccm Alkohol verrieben, unter allmählichem Zusatz von 125 g Zinkstaub und 50 g Eisessig bei 50° reduziert. Nach dem Verschwinden der sichtbaren gelben Osazonpartikeln wird das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Zink befreit, unter vermindertem Druck eingedampft, dann mit Alkohol und viel Äther gefällt. Durch wiederholte Fraktionierung des Oxalates mit Alkohol gelingt es etwa 75% des beigemengten Ammoniumoxalates zu entfernen. Aus 150 g Galaktosazon 2,5 g Galaktosaminoxalat.

Derivate: Galaktosaminoxalat $(C_6H_{13}NO_5)_2C_2O_4H_2$. 0,0477 g reduzieren 6,4 ccm Fehlingsche Lösung. Es zeigt in 10proz. Lösung kein Drehungsvermögen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet sich Schleimsäure. Mit Phenylhydrazin wird sehr leicht Galaktosazon regeneriert[6]). Beim Erhitzen mit Alkalien erfolgt Braunfärbung und Ammoniakentwicklung.

[1]) E. Fischer u. J. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2566—2576 [1887].
[2]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 658—660 [1903]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 1216—1218 [1903].
[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1920 [1886].
[4]) Fr. V. Schulz u. Fr. Ditthorn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 373—385 [1900].
[5]) A. van Ekenstein u. J. J. Blanksma, Chem. Weekblad **4**, 407—411 [1907].
[6]) Fr. N. Schulz u. Fr. Ditthorn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 428—434 [1901].

l-Arabinamin[1]).

Mol.-Gewicht 151,11.

Zusammensetzung: 39,64% C, 8,65% H, 9,26% N.

$$CH_2OH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2(NH_2) = C_5H_{13}O_4N.$$

Bildung, physikalische und chemische Eigenschaften: Entsteht bei der Reduktion des l-Arabinoseoxims mit Natriumamalgam. Weiße Krystalle. Schmelzp. 99°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmeckt schwach süß und alkalisch. $[\alpha]_D = -4,58$ bei $c = 5$. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff bei 160° entsteht normales Amylamin. Löst Ferrihydroxyd nicht und bildet mit Kupfersulfat keine krystallinische Verbindung. Gibt mit Quecksilberchlorid erst nach einigen Augenblicken einen weißen amorphen Niederschlag, vereinigt sich mit Kalk zu einer Verbindung, die durch Wasser gespalten wird und in Alkohol unlöslich ist. Verhalten gegen Natriumhypobromit wie bei Glucamin.

Derivate: Arabinaminchlorhydrat $C_5H_{13}O_4N \cdot HCl$. Mol.-Gewicht 187,58. Plättchen. Schmelzp. 138°. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Arabinaminjodhydrat $C_5H_{13}O_4N \cdot HJ$. Mol.-Gewicht 278,04. Plättchen. Schmelzp. 190°.

Arabinaminchloroplatinat $(C_5H_{13}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Mol.-Gewicht 712,00. Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Arabinaminoxalat $(C_5H_{13}O_4N)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Mol.-Gewicht 392,24. Prismen. Schmelzp. 140°. Schwer löslich in Alkohol; $[\alpha]_D = -13,5°$ in 5 proz. wässeriger Lösung.

Arabinaminoxamid $(C_5H_{13}O_4N)_2 \cdot C_2O_2$. Mol.-Gewicht 358,22. Plättchen. Schmelzp. 217°.

Arabinaminpikrat $C_5H_{13}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Mol.-Gewicht 380,16. Gelbe Spieße. Schmelzp. 145°. Schwer löslich in Alkohol.

Benzylarabinamin $C_5H_{11}O_4N = CH \cdot C_6H_5$. Mol.-Gewicht 239,15. Weiße Plättchen. Schmelzp. 161°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Acetylacetonarabinamin $C_5H_{11}O_4N = C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Mol.-Gewicht 233,16. Nadeln. Schmelzp. 160°. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Arabinaminureid $C_5H_{11}O_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Mol.-Gewicht 194,13. Nadeln. Schmelzp. 153°. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Arabinaminphenylureid. Nadeln. Schmelzp. 179°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, gibt ein amorphes, bei 303° schmelzendes Tetracarbamat.

Mercaptoarabinoxazolin.

$$CH_2OH \cdot [CH(OH)]_2 \cdot \overset{\frown O \frown}{CH \cdot CH_2 \cdot N = C}(SH) = C_6H_{11}O_4NS$$

Mol.-Gewicht 193,17. Aus Arabinamin und Phenylsulfoisocyanat. Prismen. Schmelzp. 172,5°. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Gibt eine unlösliche Silberverbindung.

l-Xylamin[2]).

Mol.-Gewicht 151,11.

Zusammensetzung: 39,64% C, 8,65% H, 9,26% N.

$$CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot (NH_2) = C_5H_{13}O_4N.$$

Entsteht wie Arabinamin bei der Reduktion des Xylose-Oximes mit Natriumamalgam. Dicker, gleichzeitig süß und alkalisch schmeckender Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D$ in 5 proz. wässeriger Lösung $= -8,5°$. Bildet mit Silberoxyd und Kalk in Alkohol lösliche Verbindungen.

Derivate: Xylaminjodhydrat $C_5H_{11}O_4 \cdot NH_2 \cdot HJ$. Mol.-Gewicht 278,04. Prismen. Schmelzp. 206°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. $[\alpha]_D = -12,50°$.

Xylaminchlorhydrat $C_5H_{11}O_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Mol.-Gewicht 187,58. Prismatische, zerfließliche Nadeln aus Methylalkohol. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Alkohol.

---

[1]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1079—1081 [1903]; Annales de Chim. et de Phys. [8] **1**, 60—85 [1904].

[2]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1079—1081 [1903]; Annales de Chim. et de Phys. [8] **1**, 160—185 [1904].

d-Glucamin[1]).

Mol.-Gewicht 181,13.

Zusammensetzung: 39,75% C, 8,34% H, 7,73% N.

$$\mathrm{CH_2(OH)\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH_2\cdot NH_2} \qquad C_6H_{15}NO_5$$

Bildung und Darstellung: Entsteht bei der Reduktion des d-Glykoseoxims in 10proz. Lösung mit 60 T. 3proz. Natriumamalgam bei niedriger Temperatur und bei gleichzeitiger Neutralisierung der Flüssigkeit mit Schwefelsäure. Der eingedampfte Rückstand wird mit heißem Alkohol ausgekocht, dann die Masse mit Kalkbrei behandelt und mit Alkohol extrahiert. Die eingedampfte Lösung der Base wird als Oxalat gereinigt. Ausbeute 25%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle. Schmelzp. 127—128°. Leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt süß und ätzend. $[\alpha]_D = -8°$. Löst Eisenhydroxyd mit rotbrauner, Kupfersulfat mit blauer Farbe, gibt mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat weiße Niederschläge, spaltet beim Kochen mit Jodlösung Jodoform ab. Salpetrige Säure erzeugt in der Kälte, rascher in der Wärme ein linksdrehendes Zuckergemisch.

Derivate: Glykaminkupfer $C_6H_{11}O_5NCu_2$. Mol.-Gewicht 304,24. Krystallisiert beim Erkalten einer heißen Lösung von Kupferhydroxyd in Glucaminlösung. Hellblaue Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol.

Glucaminhexacetat $C_6H_8(C_2H_3O)_5O_5 \cdot N\langle^{H}_{C_2H_3O} = C_{18}H_{27}O_{11}N$. Mol.-Gewicht 433,23. Beim Acetylieren mit heißem Acetylchlorid bzw. Essigsäureanhydrid. Blättchen. Schmelzp. 70°. Sublimiert unzersetzt bei 250°. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in heißem Wasser, Essigäther, Chloroform; schwer in kaltem Wasser und in Äther.

Glucaminpentacetatchlorhydrat $C_6H_8(C_2H_3O)_5O_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Mol.-Gewicht 427,68. Feine Nadeln. Schmelzp. 170°. Leicht löslich in Wasser, in heißem Alkohol; schwer löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in Chloroform.

Glucaminoxalat $(C_6H_{15}NO_5)_2 \cdot C_2H_4O_2$. Mol.-Gewicht 422,29. Hexagonale Blätter. Schmelzp. 180°. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D = -15,3°$. Geht über 180° in ein gelbes krystallisiertes Oxamid über.

Glucaminbenzal $C_6H_{13}O_5N : CH \cdot C_6H_5$. Mol.-Gewicht 269,16. Feine Nadeln. Schmelzpunkt 163°. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt.

Glucaminpikrat $C_6H_{13}O_5 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Mol.-Gewicht 394,18. Chromgelbe Nadeln. Schmelzp. 137°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Glucaminchloroplatinat $(C_6H_{13}O_5 \cdot NH_2)_2H_2PtCl_6$. Mol.-Gewicht 772,04. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp. 116—118°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Äther.

Glucaminureid $C_6H_{13}O_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Mol.-Gewicht 224,15. Aus Glucaminsulfat und Kaliumcyanat. Feine Nadeln. Schmelzp. 169°. Leicht löslich in Wasser; wenig in Alkohol; unlöslich in Äther, Chloroform, Essigäther. $[\alpha]_D = -12,5°$. Reduziert nicht. Wird durch heißes Barytwasser in Glykamin, Kohlensäure und Ammoniak und durch Natriumhypobromit unter Stickstoffentwicklung gespalten.

Glucaminphenylureid $C_6H_{13}O_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N\langle^{H}_{C_6H_5}$. Mol.-Gewicht 300,18. Aus Glykamin und Phenylisocyanat in Pyridinlösung. Nadeln. Schmelzp. 174°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Benzol. Bei einem Überschusse von Phenylisocyanat entsteht das Pentacarbamat des Phenylureides: $C_6H_8(CONH \cdot C_6H_5)_5O_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N\langle^{H}_{C_6H_5}$. Nadeln. Schmelzp. 305° unter Zersetzung. Löslich nur in Pyridin. Bleibt beim Kochen mit 10proz. Salzsäure oder Natronlauge unverändert.

Mercaptoglucooxazolin $C_{17}H_{13}O_5NS$. Mol.-Gewicht 343,18. Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Glucamin oder mittels Phenylsulfoisocyanat. Gibt mit Silbernitrat eine krystallisierte Verbindung.

[1]) L. Maquenne u. E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 980 [1901]; **134**, 291 [1902].

d-Mannamin[1]).

Mol.-Gewicht 181,13.

Zusammensetzung: 39,75% C, 8,34% H, 7,73% N.

$$C_6H_{15}O_5N = CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

Entsteht bei der Reduktion von Mannoseoxim mit Natriumamalgam. Aus 57 g Oxim kann 39 g Mannaminoxalat dargestellt werden[1]). Bildet sich bei der Reduktion von d-Isoglucosamin mit Natriumamalgam ebenfalls[2]). Farblose Krystallmasse mit stark ätzendem und zugleich ziemlich süßem Geschmack. Schmelzp. 139°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. $[\alpha]_D$ in 10proz. wässeriger Lösung = —2°. Nickelsulfat und Quecksilberchloridlösungen bilden Niederschläge.

Derivate: Mannaminsulfat $(C_6H_{15}O_5N)_2H_2SO_4$. Mol.-Gewicht 460,35. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Mannaminchlorhydrat $C_6H_{15}O_5N \cdot HCl$. Mol.-Gewicht 217,60. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Mannaminchloroplatinat $(C_6H_{15}O_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Mol.-Gewicht 772,04. Hellgelbe, mikroskopische, prismatische Nadeln. Wenig löslich in Alkohol.

Mannaminoxalat $(C_6H_{15}O_5N)_2C_2H_2O_4$. Mol.-Gewicht 452,28. Blättchen aus 60proz. Alkohol. Schmelzp. 186°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; $[\alpha]_D$ in 10proz. wässeriger Lösung = +4,25°. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Dimannoxamid über.

Dimannoxamid $C_6H_{13}O_5NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{13}O_5$. Mol.-Gewicht 392,22. Hexagonale Plättchen. Schmelzp. 218—219°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Benzalmannamin $C_6H_{13}O_5N : CH \cdot C_6H_5$. Mol.-Gewicht 269,16. Krystalle. Schmelzp. 183° unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol. Durch Wasser wird schon in der Kälte in den Komponenten zerlegt.

Acetylacetonmannamin $C_6H_{13}O_5N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Mol.-Gewicht 263,18. Nadeln. Schmelzp. 172°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Wird durch heiße verdünnte Säuren rasch verseift.

Mannaminharnstoff(ureid) $C_6H_{13}O_5NH \cdot CO \cdot NH_2$. Mol.-Gewicht 224,15. Prismatische Nadeln. Schmelzp. 97—98°. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen in Ammoniumcarbonat, Wasser und einen nicht krystallisierbaren, Fehlingsche Lösung nicht reduzierenden Körper.

Mannaminphenylharnstoff(phenylureid) $C_6H_{13}O_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Mol.-Gewicht 300,18. Plättchen. Schmelzp. 202°. Wenig löslich in Wasser und Alkohol. Durch Einwirkung von überschüssigem Phenylisocyanat entsteht wahrscheinlich ein Pentacarbamat, welches aber von dem gleichzeitig gebildeten Diphenylharnstoff nicht getrennt werden kann.

Mercaptomannoxazolin $CH_2OH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH \cdot O \cdot C(SH) : N \cdot CH_2$. Mol.-Gewicht 223,18. Prismatische Krystalle. Schmelzp. 216°. Ziemlich löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Bildet mit überschüssigem Silbernitrat eine langsam in Nadeln krystallisierende unlösliche Silberverbindung.

Galaktamin.[3])

Mol.-Gewicht 181,13.

Zusammensetzung: 39,75% C, 8,34% H, 7,73% N.

$$C_6H_{15}NO_5 = CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2NH_2.$$

Darstellung: Durch Reduktion von Galaktoseoxim.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle. Schmelzp. 139°. Löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Drehung $[\alpha]_D$ = —2,77° (c = 10). Starke Base[3]).

Derivate: Galaktaminsulfat $(C_6H_{15}NO_5)_2 \cdot H_2SO_4$. Weiße Nadeln, wasserlöslich. — **Galaktaminchlorhydrat** $C_6H_{15}NO_5 \cdot HCl + H_2O$. Weiße, zerwitternde Prismen. — **Galak-**

[1]) E. Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 503—505 [1904]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 601—605 [1904].

[2]) L. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 658—660 [1903]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 1216—1218 [1903].

[3]) Roux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 961 [1902].

taminchlorplatinat $(C_6H_{15}NO_5)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangegelbe Blättchen, wasserlöslich. — **Galaktaminpikrat** $C_6H_{15}NO_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Chromgelbe Nadeln. — **Galaktaminoxalat** $(C_6H_{15}NO_5)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 130°. — **Benzalgalaktamin** $C_6H_{13}O_5 \cdot N = CH \cdot C_6H_5$. Blätter. Schmelzp. 196°. — **Galaktaminureid** $C_6H_{13}O_5 \cdot NH \cdot CONH_2$. Weiße Blättchen. Schmelzp. 180°, wasserlöslich. — **Galaktaminphenylureid** $C_6H_{13}O_5 \cdot NH \cdot CONHC_6H_5$. Nadeln. Schmelzp. 219°. — **Galaktaminpentacarbamat** $C_6H_8(CONH \cdot C_6H_5)_5O_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_7H_5$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 325°. Löslich in Pyridin. — **Mercaptogalaktooxazolin** $CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CHCH_2H = C(SH)$ (Brücke —O—). Weiße Blätter. Schmelzp. 186°. Wasserlöslich.

Albamin.[1]

Zusammensetzung (gefunden): 42,39—42,57% C, 7,30—7,92% H, 7,54—8,22% N.

Entsteht bei der Hydrolyse von Ovalbumin mittels Barytwasser, sowie bei der Trypsin- und Pepsinverdauung. Amorphes Pulver, enthält 0,6% Asche, leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$ (0,6782 g aschefreie Substanz in 50 ccm Wasser) = +30,22°. Wird durch Bleiessig und Ammoniak gefällt, gibt eine unlösliche Kupferverbindung und läßt sich benzoylieren. Nach der Säurehydrolyse reduziert die Lösung stark, wobei d-Glucosamin entsteht.

Mit Albamin identisch oder isomer ist ein von Langstein aus Serumglobulin gewonnenes Glucosaminanhydrid[2]).

---

[1]) S. Fränkel, Monatshefte f. Chemie **19**, 747—769 [1898].
[2]) L. Langstein, Monatshefte f. Chemie **24**, 445—482 [1903].

Die Cyclosen.[1])

Von

Viktor Grafe-Wien.

Einleitung.

Als Produkt der Kohlensäure-Assimilation durch die grüne Pflanze entsteht meist zuerst Zucker; aus diesem gehen einerseits Polysaccharide, z. B. die Cellulosine, Gummi, Schleim usw., andrerseits die Fette und andere aliphatische Substanzen hervor (E. Fischer). Aber von den Kohlehydraten gelangt man auch zu olefinischen Campherarten, cyclischen Terpenen, Retenderivaten und Phytosterinen. Die Brücke zu den cyclischen Verbindungen bildet der im Tier- und Pflanzenreich weitverbreitete hexacyclische Inosit, bei dem ein sechsgliedriges System zum Ringe geschlossen ist, eines der ersten Glieder der hydroaromatischen Reihe, der auch zum Phloroglucin hinüberleitet:

$$\underset{\text{Inosit}}{C_6H_6(OH)_6} = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} + 3\,H_2O.$$

Ein Ringschluß aliphatischer Zucker zu den hydroaromatischen ist bisher allerdings nicht bekannt geworden, so wenig wie eine Aufspaltung von Inosit zu Verbindungen der Kohlehydratreihe. Die Annahme von Beziehungen zu den gewöhnlichen Zuckern ist lediglich aus äußeren Gründen — des süßen Geschmacks und der Bruttozusammensetzung wegen — erfolgt. Aber alle auf chemischem Wege bisher dargestellten Umwandlungsprodukte zeigen cyclische Anordnung, gehören der aromatischen bzw. hydroaromatischen Reihe an. Anders die Umsetzungsprodukte der Cyclosen im lebenden Organismus, indem einesteils die Cyclosen biochemische Beziehungen zu den Kohlehydraten zeigen, als Atmungsmaterial und Reservestoff dienen können, wie letzteres beim Phytin der Fall ist, andrerseits durch bakterielle Zersetzung Verbindungen mit offener Kette, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure liefern. Daß in der Natur Übergänge von den Kohlehydraten zu cyclischen Substanzen und von diesen zu den Zuckerarten stattfinden, wird namentlich von den Pflanzenphysiologen angenommen. Die erste rein chemische Beziehung zwischen beiden Gruppen der Formel $C_6H_{12}O_6$ wurde aber von C. Neuberg[2]) dadurch hergestellt, daß der Genannte bei vorsichtigem Erhitzen von Inosit mit Phosphorsäureanhydrid mit aller wünschenswerten Sicherheit das Auftreten von Furfurol nachweisen konnte, wie es bisher allein als Derivat echter Kohlehydrate gekannt war. Durch Bromlauge sowie andere Oxydantien wird Inosit zu einem Körper oxydiert, der Fehlingsche Lösung intensiv reduziert und ein Osazon liefert; allerdings steht dessen Untersuchung bisher noch aus und dessen Zugehörigkeit zur aliphatischen Gruppe ist noch nicht festgestellt[3]).

---

[1]) Ausführliche Beschreibung bei E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten. 1904.

[2]) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **9**, 551 [1908].

[3]) Die wichtigste Literatur die erwähnten Beziehungen betreffend: Palladin, Biochem. Zeitschr. **18**, 195 [1909]. — Starkenstein, Biochem. Centralbl. **7**, 817 [1908]. — Rosenberger, Biochem. Centralbl. **7**, 817 [1908]. — Palladin, Zeitschr. f. Biol. (N. F.) **13**, 191 [1895]. — Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2299 [1897]. — Schulze u. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 91 [1896]. — C. Neuberg u. B. Brahn, Biochem. Zeitschr. **5**, 443 [1907]. — Neuberg, Biochem. Zeitschr. **9**, 557 [1908]. — N. Suzuki, K. Joshimura u. M. Takaisti, Bulletin of the College of Agriculture Tokyo **7**, 503 [1907]. — P. Mayer, Biochem. Zeitschr. **9**, 533 [1908]. — Kiliani u. Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 517 [1889]. — Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, spezieller Teil, 19. Lieferung, S. 5.

Definition: Derivate des Hexahydrobenzols (Cyclo-Hexamethylens)

$$\begin{array}{c} H_2 \\ C \\ H_2C\diagup\quad\diagdown CH_2 \\ H_2C\diagdown\quad\diagup CH_2 \\ C \\ H_2 \end{array}$$

und zwar zwei- und mehrwertige Alkohole.

Der Betit.[1])

Mol.-Gewicht 148,12.

Zusammensetzung: 48,61% C, 8,18% H, 43,31% O.

$$C_6H_{12}O_4.$$

Ist ein Tetroxy-Hexamethylen $C_6H_8(OH)_4$, von Lippmann in den Endlaugen der Melassenentzuckerung in sehr kleinen Mengen gefunden. Schöne, farblose Prismen; Schmelzp. 224°; sublimiert in kleiner Menge unzersetzt; löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Methylalkohol; dreht schwach nach rechts. Er wirkt nicht reduzierend, kochende Alkalien greifen nicht an, Braunstein und Schwefelsäure liefern bei der Oxydation viel Chinon. Die methylalkoholische Lösung gibt mit methylalkoholischer Barytlösung einen weißen, körnigen Niederschlag $(C_6H_{12}O_4)_2 \cdot 3\,BaO$ (?); alkoholischer, ammoniakalischer Bleiessig fällt eine unlösliche Bleiverbindung. Möglicherweise stellt die in der Natur, namentlich im Pflanzenorganismus viel verbreitete Chinasäure seine Carbonsäure vor.

Die Chinite.[2])

Der o-Chinit [Cyclohexandiol (1, 2)].[3])

Mol.-Gewicht 116,12.

Zusammensetzung: 62,00% C, 10,44% H, 27,56% O.

$$C_6H_{12}O_2.$$

$$\begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \end{array}$$

Entsteht durch Behandlung von Cyclohexen (Tetrahydrobenzol)

$$C_6H_{10} = H_2C\langle\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH \end{matrix}\rangle CH$$

mit verdünnter Permanganatlösung; es schmilzt bei 99—100°.

Derivate: Das Äthylenoxyd[4]) des β-Cyclohexandiols $C_6H_{10}O$ bildet sich bei der Einwirkung von Kalilauge oder Ag_2O auf die ätherische Lösung des Monojodhydrins $OH \cdot C_6H_{10} \cdot J$ oder beim Trocknen dieser ätherischen Lösung über geschmolzenem $CaCl_2$. Zur Darstellung des Oxyds versetzt man die abgekühlte Lösung von 100 ccm Monojodhydrin in 300 ccm trocknem Äther, unter Umschütteln mit dem Doppelten der theoretischen Menge an frisch gepulvertem Ätzkali, gießt die ätherische Lösung nach 48 Stunden ab, entfernt den Äther und fraktioniert den Rückstand. Sehr bewegliche farblose Flüssigkeit, $Siedep._{760} = 131,5°$,

[1]) E. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1159 [1901].

[2]) Sind im Organismus bisher noch nicht beobachtet worden und sollen hier nur wegen ihrer nahen Beziehungen zu den Naturstoffen ganz kurz beschrieben werden.

[3]) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 1 [1898].

[4]) L. Brunel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 1055 [1902]; **136**, 383 [1902]; **137**, 62 [1903]; **150**, 986 [1910]; Chem. Centralbl. **1903**, 570, 877; **1910**, 2018; Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 885 [1903]; [3] **33**, 271 [1905]. Zusammenfassende Darstellung der Darstellungsweise hydroaromatischer Verbindungen nach der Reduktionsmethode von Sabatier und Senderens aus cyclischen Phenolen bei A. Mailhe, Chem.-Ztg. **1907**, 1083, 1096, 1117, 1146, 1158. Umkehrung dieses Verfahrens, Übergang von hydroaromatischen in aromatische Verbindungen s. A. Kötz. Annalen d. Chemie u. Pharmazie **358**, 183 [1907].

$D^{15} = 0{,}975$; erstarrt bei —10° noch nicht; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton; mit starkem Geruch und brennendem Geschmack. Beim Überleiten über reduziertes, auf 170° erhitztes Nickel im Gemisch mit Wasserstoff wird es zu Cyclohexanol $C_6H_{11} \cdot OH$ reduziert, dagegen wirkt Natriumamalgam nur unvollkommen. Durch Aufnahme von Wasser entsteht ausschließlich das β-o-Cyclohexandiol. Wird das Äthylenoxyd des β-o-Cyclohexandiols $C_6H_{10}O$ mit überschüssigem wässerigen oder alkoholischen Ammoniak im Rohr erhitzt, so entsteht o-Aminocyclohexanol $HO \cdot C_6H_{10} \cdot NH_2$. Farblose, lichtbeständige, mikroskopische Krystalle, mit schwach piperidinähnlichem Geruch. Schmelzp. 66°, Siedep. 219°; leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; ziehen energisch CO_2 aus der Luft an. Der Übergang des o-Cyclohexanoljodhydrins $C_6H_{10}J^1(OH)^2$ in das o-Cyclohexandiol erfolgt durch Erhitzen mit 15 proz. KOH im Rohr auf 75—80°. Farblose und geruchlose Tafeln, o-rhombisch, aus Alkohol und Benzin. $Siedep._{760} = 236°$, Schmelzp. 104° unter geringer Bräunung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther, siedendem Benzol. Geschmack anfangs etwas süß, später bitter. Bildet ein flüssiges Diacetat und ein in Nadeln krystallisierendes Dibenzoat; Siedep. 93,5°.

o-Cyclohexandiolmonomethyläther $HO^1 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CH_3^2$ aus dem Jodhydrin in methylalkoholischer Lösung und Ag_2O. Farblose Flüssigkeit. $Siedep._{760} = 184—185°$, $D^{11,5} = 0{,}9657$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther; Geruch und Geschmack aromatisch.

o-Cyclohexandiolmonoäthyläther. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 195°, $D^{11,2} = 0{,}9467$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther; Geruch und Geschmack minzeartig.

o-Cyclohexandioljodhydrin $C_6H_{10}J^1(OH)^2$ durch allmähliches Eintragen von Jod unter Kühlung in ein Gemisch von 40 g Cyclohexan, 150 g Äther, 7—8 g Wasser und 55 g gelbem HgO. Farblose, licht- und luftbeständige o-rhombische Prismen. Schmelzp. 41,5°—42°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Sublimiert im Vakuum, zersetzt sich oberhalb 100° und verflüchtigt sich unter geringer Zersetzung mit Wasserdämpfen. Mit Methyl- oder Äthylalkohol als Lösungsmittel entsteht Methyl- resp. Äthyläther des o-Cyclohexandioljodhydrins. $C_6H_{10}J^1(OCH_3)^2$ ist eine fast farblose lichtbeständige, bewegliche Flüssigkeit, Siedep. 114°. — $C_6H_{10}J^1(OC_2H_5)^2$ farblose, lichtbeständige Flüssigkeit; $Siedep._{47} = 118°$, $D^{15} = 1{,}484$. Die mit β-o-Cyclohexandiol bezeichnete Verbindung nannte Brunel[1]) später cis-, die mit α-o-Cyclohexandiol bezeichnete trans-o-Cyclohexandiol.

o-Cyclohexandioldiacetat $CH_3COO \cdot C_6H_{10}O \cdot COCH_3$ wird durch Erhitzen von cis-o-Cyclohexandiol mit Essigsäureanhydrid als farblose, schwach riechende Flüssigkeit vom Siedep. 253° hergestellt. Auch zahlreiche andere Derivate wurden von Brunel (l. c.) beschrieben. Beim Erhitzen von Heptanaphthylenoxyd mit Wasser erhält man das **β-γ-Methylcyclohexanglykol** $CH_3 \cdot CH\langle{CH_2 — CH_2 \atop CH_2 — CHOH}\rangle CHOH$ als sirupöse Flüssigkeit; $Siedep._{18} = 134°$. Es wurde auch ein Diacetylderivat dargestellt[2]). Das cis-o-Cyclohexandiol von Brunel und das trans-o-Cyclohexandiol Markownikows vereinigen sich zu einer aus Petroläther krystallisierenden Verbindung, Schmelzp. 73°, welche mit der von Sabatier und Mailhe durch Hydrierung von Brenzcatechin identisch zu sein scheint[3]).

Methyl-Cyclo-Hexanose

```
        CH3                          CH3
        |                            |
        CH                           CH
   H2C/    \CHOH      oder      H2C/    \CH2
   H2C\    /CO                  H2C\    /CO
        CH2                          CHOH
```

eine cyclische Keto-Diose, ist ein Derivat des Chinits, wurde aus Methyl-(1)-Cyclohexanon-(3) erhalten[4]), indem dieses in ein Bromid $C_7H_{11}BrO$ übergeführt und dieses mit kalter konz. Kalilauge behandelt wurde. Es ist eine farblose Flüssigkeit, $Siedep._{12} = 86°$, leicht in Wasser, Alkohol, Äther löslich; $[\alpha]_D = +21{,}6°$. Sie reduziert schon in der Kälte Fehlings Solution und Silberlösung, färbt sich mit Eisenchlorid stark rotviolett und scheint sich bei längerem Stehen zu einem aldolartigen Körper zu kondensieren.

---

[1]) Brunel, Annales de Chim. et de Phys. [8] **6**, 200 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, 1338.

[2]) G. Stadnikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **35**, 389 [1903]; **36**, 485 [1904]; Chem. Centralbl. **1903**, 289; **1904**, 220.

[3]) H. Leroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 93 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, 1876.

[4]) Zelinsky u. Roschdestwensky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2695 [1902].

p-Chinit (Cyclohexandiol 1, 4).[1])

Mol.-Gewicht 116,12.
Zusammensetzung: 62,00% C, 10,44% H, 27,56% O.

$$C_6H_{12}O_2.$$

$$HO \cdot HC \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} CHOH$$

Wird aus p-Diketohexamethylen durch vorsichtige Reduktion mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure als Gemisch von cis-trans-isomeren Formen gewonnen. Dieselben können dann in die Diacetylprodukte übergeführt und die Chinite durch Verseifung der Acetyle rein dargestellt werden. Die Diacetylverbindung der trans-Form schmilzt bei 102—103°, der trans-Chinit selbst bei 139°; diejenige der cis-Form schmilzt bei 34—36°, der cis-Chinit bei 100—102°. Der p-Chinit führt seinen Namen wegen seiner Beziehungen zum Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$, als dessen Hexahydroderivat er betrachtet werden kann, einerseits, andrerseits zum Inosit (s. d.). Die Verschiedenheit der beiden stereoisomeren Formen des p-Chinit (auch [1, 4]-Cyclohexan-Diose genannt) beruht wie bei den beiden anderen Isomeren auf der Verschiedenheit der Lagerung der substituierenden Gruppen in bezug auf die Ringebene. Man kann auch das bei der Reduktion durch Natriumamalgam entstehende Stereoisomerengemisch in der Weise trennen, daß man es in siedendem Aceton löst. Beim Erkalten scheidet sich sofort reines trans-Chinit aus, dem die cis-Form erst viel später folgt[2]). Die homologen Chinite treten ebenfalls in cis- und trans-Isomeren auf.

Der **trans-Chinit** krystallisiert in länglichen, rechteckigen Tafeln, sublimiert und destilliert unzersetzt, ist in Wasser und Alkohol leicht, ebenso in heißem Aceton löslich, wenig in kaltem Aceton, Chloroform, Äther. Geschmack ist zuerst süß, später etwas bitter. Gegen Säuren und Alkalien ist er sehr beständig, reduziert nicht. Permanganat wirkt in der Kälte nicht ein, dagegen oxydiert Bichromat und Schwefelsäure zu Chinon.

Der cis-Chinit.

Mol.-Gewicht 116,12.
Zusammensetzung: 62,00% C, 10,44% H, 27,56% O.

$$C_6H_{12}O_2.$$

Krystallisiert in mannitähnlichen zugespitzten Prismen, die sich durch Sublimieren im Vakuum gewinnen lassen. Aceton löst in der Kälte und in der Wärme.

Beide Formen liefern mit konz. Bromwasserstoffsäure Gemenge der beiden Dibrom-Hexamethylene $C_6H_{10}Br_2$, die cis-Form ist flüssig, die trans-Form krystallisiert in farblosen, ätherlöslichen, bei 113° schmelzenden Krystallen. Beim Erhitzen mit Chinolin spalten sie Bromwasserstoff ab und gehen in die beiden Dihydrobenzole über[3]). Mit drei Teilen 60 proz. H_2SO_4 behandelt, liefern beide Chinite einen gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{16}$, das Phenylcyclohexan[2]) $CH_2 \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} CH - C \begin{matrix} CH - CH \\ CH = CH \end{matrix} CH$.

Derivate: Der **Diacetyl-Chinit** $C_6H_{10}(OC_2H_3O)_2$ entsteht beim Behandeln von p-Chinit mit Essigsäureanhydrid. Die cis-Form ist anfangs flüssig, bildet aber später Krystalle, die bei 34—36° schmelzen; $Siedep._{25}$ = 145—147°. Die trans-Form bildet Nadeln. Schmelzp. 102 bis 103°, $Siedep._{710}$ = 245—250°. Durch Barytwasser werden die beiden Acetate leicht verseift.

Dimethyl-Chinit $C_6H_8(CH_3)_2(OH)_2$ aus dem Dimethyl-Succinylobernsteinsäureester darstellbar. Das Dibromid besteht aus einem Gemenge einer flüssigen und einer festen Modifikation. Schmelzp. 94°. Mit Chinolin erhitzt entsteht Dihydro-p-Xylol. Das Dijodid liefert mit Chinolin und Reduktion mit Zinkpulver Hexahydro-p-Xylol C_8H_{16}[4]). Aus den entsprechend substituierten Succinylobernsteinsäure-Estern lassen sich der Diäthyl-Dipropyl-

---

[1]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1037 [1892]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 88 [1894].
[2]) Willstätter u. Lessing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 506 [1901].
[3]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1840 [1892]; **26**, 229 [1893].
[4]) Zelinsky u. Naumow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3206 [1898].

Diisopropyl-Methylisopropyl-Chinit gewinnen, resp. durch Erhitzen der Dibromide mit Chinolin die Dihydro-Derivate des Diäthyl-Dipropyl-Diisopropyl-Benzols und des Cymols.

Dijod-Chinit (p-Dijod-Hexamethylen) durch Behandeln von p-Chinit mit konz. Jodwasserstoff. Zink und Eisessig reduzieren zu Hexahydrobenzol. Die cis-Form ist flüssig, die trans-Form fest, die Krystalle schmelzen bei 145°. Durch verdünnten Jodwasserstoff entsteht nicht Dijod-Chinit, sondern ein sehr reaktionsfähiges Monojodhydrin als farbloses, in Wasser wenig lösliches Öl, das mit Zink und Eisessig Hexahydrophenol, mit Alkalien Tetrahydrophenol, mit Bromwasserstoff Hexahydro-Brombenzol, beim Erhitzen mit Chinolin Tetrahydrobenzol liefert. Das Chinit-Monojodhydrin liefert mit Zink und Essigsäure Hexamethylen.

Mit dem p-Chinit isomer ist ferner (außer dem schon behandelten o-Chinit oder [1-2-Cyclohexan-Diose]) noch der m-Chinit[1]) [1-3-Cyclohexan-Diose], darstellbar durch Reduktion des Dihydro-Resorcins mit Alkohol und Natrium.

Wenn man Hydrochinon in einem Schiffchen vor eine Schichte reduzierten Nickels bringt[2]) und bei 160° einen sehr raschen Strom Wasserstoff darüber leitet, erhält man cis- und trans-p-Chinit, bei 130° ausschließlich cis-Chinit. Brenzcatechin gibt unter den gleichen Bedingungen bei 130° rhombische Krystalle von 1, 2-Cyclohexandiol. Schmelzp. 75°, Siedep. 225°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther; reduziert Fehlingsche Lösung nicht; färbt sich mit Eisenchlorid nicht und bräunt sich nicht bei Berührung mit Alkalien. Resorcin gibt kleine Mengen des cis (1, 3)-Cyclohexandiols. Schmelzp. 65°. Pyrogallol liefert Cyclohexantriol (1, 2, 3). Sehr hygroskopische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Schmelzp. 67°. Derivate des Cyclohexandiols und Cyclohexantriols[3]).

Die Inosite.

Der i-Inosit.

Mol.-Gewicht 180,12.

Zusammensetzung: 39,97% C, 6,73% H, 53,30% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

Vorkommen: Im Muskelfleisch von Scherer[4]) entdeckt, daher auch sein Vorkommen im Fleischextrakt[5]), ferner im Herzmuskel[6]), auch in anderen Muskeln, besonders bei Säufern, in Lunge, Leber, Niere, Milz des Ochsen[7]), im menschlichen Gehirn[8]), in der Schilddrüse[9]), im Sperma[10]), im Pankreas[11]), in manchen Transsudaten und Cystenflüssigkeiten, im normalen und im Diabetikerharn, im Hundeharn, aber nicht im Kaninchenharn, dagegen in Hundemilch, Hundefleisch, Heringen, dagegen nicht in Nacktschnecken[12]). Rindermuskeln sind unmittelbar nach dem Schlachten frei von Ringzuckern; deren Gehalt nimmt aber desto mehr zu, je länger man sie unter Chloroformzusatz der Autolyse überläßt[13]). Sie enthalten eine Vorstufe des Inosits, das **Inositogen**[14]), aus dem sich enzymatisch nach dem Tode Inosit bildet. Es findet sich in der Milch, im tuberkulösen Absceßeiter, Kaninchenföten, unbefruchteten Hühnereiern. Das undefibrinierte Blut ist frei von Inosit und

---

[1]) Knövenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2341 [1894].

[2]) P. Sabatier u. A. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1193 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 240.

[3]) L. Brunel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 986 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, 2018.

[4]) Scherer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **73**, 322 [1850].

[5]) König u. Börner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 546 [1902]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2299 [1897].

[6]) Sokolow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **81**, 375 [1852].

[7]) Cloëtta, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **99**, 289 [1856].

[8]) Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **103**, 140 [1857].

[9]) Tambach, Chem. Centralbl. **1896**, 116. — Fränkel, Chem. Centralbl. **1896**, 1023.

[10]) Kippenberger, Chem. Centralbl. **1898**, II, 675.

[11]) Gallois, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **56**, 533 [1863]. — Külz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **16**, 135 [1878].

[12]) Rosenberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **57**, 464 [1908]; **58**, 369 [1909]. — Dagegen Starkenstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 162 [1909].

[13]) Rosenberger, Münch. med. Wochenschr. **55**, 1778 [1908].

[14]) Rosenberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 373 [1908].

Inositogen und zerstört auch zugesetzten Ringzucker nicht. Auch im frischen Kaninchenfleisch ist kein Inosit, sondern nur inositogene Substanz enthalten. Im Pflanzenreich findet sich Inosit in vielen Papilionaceen, besonders in unreifen grünen Schnittbohnen[1]), in den Samen von Erbse, Linse, Bohne, Kresse, Senf, Akazie[2]), in den Blättern des Spargels, des Löwenzahnes und Fingerhutes, des Eisenhutes, der Eiche, Esche, Nußbaum[3]), der Queckenwurzel, in den Knollen von Aconitum, in Kartoffelsprossen und im Safte der Heidelbeere[4]), in allen Teilen des Weinstockes, in vielen Pilzen, z. B. Clavaria crocea und Lactarius piperatus, in der Hefe[5]). Wegen seines Vorkommens in der Fruchtwand unreifer Bohnen heißt er auch Phaseomannit, wegen des Vorhandenseins in Nußblättern auch Nucit; ferner (wegen seines im Gabonkautschuk vorhandenen Dimethylesters) auch Dambose, schließlich auch Meso- und Anti-Inosit. In frischen Beeren der Mistel wurden 1,2% i-Inosit und 0,4% racemisches Inosit gefunden[6]). Den ersten Fall, daß in einem lebenden Organismus ein Racemkörper aufgefunden wurde, teilte Neuberg[7]) mit, welcher d-l-Arabinose aus dem Harn bei Pentosurie isolierte, und aus Pflanzen haben später Winterstein[8]) sowie Tollens und Oshima[9]) d, l-Galaktose erhalten. Aus 1 kg trockner Mistelblätter konnten 0,5 g Inosit isoliert werden. Auch aus Bier konnte Inosit isoliert werden, wo es aus dem Phytin der Gerste stammt[10]). Samen von Helianthus annuus und Lathyrus sativus enthielten[11]) im Ruhezustande keinen Inosit, dagegen vermögen sie bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure solchen zu bilden, der offenbar aus der Posternakschen Anhydrooxymethylendiphosphorsäure entsteht. Bei der Keimung am Licht und im Dunkeln tritt ebenfalls Inosit auf, es gehört zu den Produkten des Keimlebens der Pflanze. Die Inositmenge erreicht bei der Reife der Früchte und Samen ihr Maximum, um dann völlig oder teilweise zu verschwinden, wenn die Früchte ihr Höchstgehalt an Zucker, Fett usw. erreicht haben. Das Vorhandensein von Inosit in einem Gewebe entspricht den Erfordernissen der Vegetationsphase, insbesondere bei denjenigen Pflanzen, welche sich rasch entwickeln; es ist kein Abfallprodukt, sondern ein ausnutzbarer Reservestoff ebenso wie Zucker und Stärke; physiologisch ist es jedenfalls mit den eigentlichen Zuckern nahe verwandt, etwa in der Art chemisch ausdrückbar, daß eine der stereoisomeren Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ infolge ihrer Konfiguration besondere Neigung zeigt, sich in gewissen Fällen unter Ringschließung in die cyclische Form $(CHOH)_6 = C_6H_{12}O_6$ umzulagern. Auch in der Nährlösung vermag es ja die echten Zuckerarten zu vertreten. In trocknem Zustande zeigen die Pflanzen, welche in frischem reichlich Inosit enthalten, nur Spuren davon, wenn das Trocknen nicht sehr rasch, bei Lichtabschluß stattfindet. Vergorener Wein enthält viel Inosit, Essig nur Spuren[12]).

Gewinnung: Aus Fleisch wird er dargestellt, indem man das Material mit Wasser erschöpft, mit Essigsäure ansäuert, aufkocht, filtriert, das Filtrat mit Bleizucker klärt, nach nochmaliger Filtration das Inosit mit Bleiessig ausfällt, den Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die konz. wässerige Lösung mit dem 2- bis 4fachen Volumen heißem starken Alkohol versetzt[13]). Die Flüssigkeit wird schnell von den zähflockigen Massen getrennt, welche

[1]) Vohl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **99**, 125 [1856]; **101**, 50 [1857]; **105**, 330 [1859].

[2]) Marmé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **129**, 122 [1864]. — Fick, Chem.-Ztg. **11**, 676 [1887]. — Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2299 [1897].

[3]) Gintl, Chem. Centralbl. **1868**, 800. — Gintl u. Reinitzer, Monatshefte f. Chemie **3**, 745 [1882]. — Maquenne, Chem.-Ztg. **10**, 1623 [1886]. — Tanret u. Villiers, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **84**, 393 [1877].

[4]) Nacken, Chem.-Ztg. **19**, Ref. 393 [1895].

[5]) Neubauer u. Canstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1411 [1873]. — Hilger u. Groß, Landw. Versuchsstationen **33**, 170 [1887]. — Neubauer, Landw. Versuchsstationen **16**, 427 [1873]. — Hilger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 334 [1871]. — Nägeli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1687 [1878].

[6]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1196 [1907].

[7]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2243 [1900]; Ergebnisse der Physiologie **3**, 373 [1904].

[8]) Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1571 [1898].

[9]) Tollens u. Oshima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1422 [1901].

[10]) Windisch, Jahrb. d. Versuchsstat. u. Lehranst. f. Brauerei Berlin **10**, 56 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 865.

[11]) M. Soave, Staz. sperim. agr. ital. **39**, 413 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, 1726.

[12]) G. Meillère, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 300 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1759.

[13]) Cloëtta, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **99**, 289 [1856].

sich dabei gewöhnlich ausscheiden. Wenn aus der Flüssigkeit nach 24 Stunden Stehen sich noch keine Krystalle abgeschieden haben, so fügt man Äther bis zur milchigen Trübung hinzu und läßt wieder ruhig stehen, worauf binnen 24 Stunden sich Inositkrystalle ausscheiden. Man löst in sehr wenig siedendem Wasser und krystallisiert vermittels Zusatzes des 3- bis 4fachen Volums Alkohol um (Hammarsten). Oder man fügt dem enteiweißten Extrakt Barytwasser zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtriert, dampft stark ein bis zum Ausfallen des größten Teiles des Kreatins, kocht dann das Filtrat mit dem 4fachen Volumen Alkohol, läßt abkühlen und filtriert zur Entfernung der abgeschiedenen Mineralsalze. Dann schüttelt man die alkoholische Flüssigkeit mit Äther, worauf sich der Inosit in glänzenden Blättchen abscheidet, die durch Auflösen in Alkohol und Wiederfällen mit Äther gereinigt werden (Neumeister). Das grob zerstückte Tier kann auch in das dreifache Gewicht siedenden Wassers[1]) geworfen, dann nach 20 Minuten in der Hackmaschine weiter zerkleinert, die gekochte Brühe mit 2 bis 5 proz. Kalilauge versetzt werden. Die Organe werden zuerst im Wasser-, dann im Paraffinbad zur Lösung erhitzt, mit Salpetersäure neutralisiert, dann noch Salpetersäure (spez. Gew. 1,5 bis 2,5 Vol.-Proz.) zugesetzt. Dann mit Barytlauge neutralisiert und noch ein Überschuß derselben hinzugefügt. Man erhitzt 10 Minuten, säuert mit Salpetersäure an und fügt 7-8 Vol.-Proz. konz. Salpetersäure in der Hitze hinzu, neutralisiert wieder und wiederholt diese Operation, bis ein pulveriger Niederschlag, mit Krystallen untermischt, sich am Boden der Schale sammelt. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlag getrennt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt, das Filtrat dieses Niederschlags in der Wärme mit Bleiessig ausgefällt und unter Zugabe von Ammoniak 12—24 Stunden stehen gelassen, vom Niederschlag getrennt, mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat eingedampft (Rosenberger). Der in Harn durch Bleiacetat erzeugte Niederschlag reißt sehr leicht auch den Inosit nieder, was man aber unter Einhaltung einer bestimmten Arbeitsweise vermeiden kann[2]). Auch Kupferacetat eignet sich zur Abscheidung des Inosit; in einer mit Ammoniak neutralisierten Flüssigkeit wird er durch überschüssiges Kupferacetat gefällt, und zwar vor sämtlichen Zuckern[3]). Aus Pflanzensäften isoliert man den Inosit, indem man den mit Baryt oder Kalkmilch neutralisierten wässerigen Auszug mit Bleizucker versetzt, das Filtrat mit Bleiessig fällt und die konz. wässerige Lösung in ein Gemisch von 10 T. Alkohol und 1 T. Äther einträgt[4]). (Hilger.) Oder man läßt auf die konz. sirupdicke Lösung 7—8 Vol.-Proz. konz. Salpetersäure einwirken, wobei heftige Reaktion und Zerstörung fast aller Beimengungen erfolgt. Man fällt dann mit einer Mischung aus 4—5 Vol. Alkohol von 90% und einem Vol. Äther, filtriert nach 24 Stunden, krystallisiert den rohen Inosit aus verdünnter Essigsäure um, reinigt eventuell nochmals mit Salpetersäure, entfernt die Reste von Gips mittels Barythydrat, dieses mit Ammoncarbonat, dampft zur Trockne ein und krystallisiert aus Wasser um (Maquenne)[5]). Rasch und sicher gelingt die Abscheidung selbst kleiner Mengen, wenn man mit 60—70 proz. Alkohol statt mit Wasser unter andauerndem Kochen extrahiert, heiß abpreßt und den Alkohol abdestilliert: der Inosit krystallisiert dabei direkt aus (Fick)[6]). Besser wenn man den konz. alkoholischen Extrakt mit basischem Bleiacetat fällt.

Nachweis: Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, wohl aber ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von Alkali. Wird Inosit mit etwas Salpetersäure fast zur Trockne verdampft, etwas ammoniakalische Chlorbarium- oder Chlorcalciumlösung hinzugefügt und abermals vorsichtig zur Trockne verdampft, so erhält man rosenrote Färbung, durch die noch 0,5 mg Inosit mit Sicherheit nachzuweisen sind (Scherer)[7]). Bei Anwendung von ammoniakalischem Aluminium- oder Strontiumacetat erfolgt noch bei Vorhandensein von 0,3 mg intensive Violettfärbung und bei Anwendung größerer Mengen ein Niederschlag, der sich leicht in Natriumacetatlösung auflöst und eine im durchfallenden Lichte rosarote, im auffallenden cantharidengrüne, metallische Flüssigkeit ergibt. Die Färbung wird durch das Entstehen von Salzen des Tetraoxychinons und der Rhodizonsäure bewirkt (Seidel)[8]). Versetzt man einige Tropfen Inositlösung mit einem Tropfen einer Lösung von Mercurinitrat, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der beim Erwärmen lichter, später aber dunkelrot wird, beim

---

[1]) Rosenberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 373 [1908].
[2]) G. Meillère, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 241 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, 1528.
[3]) G. Meillère, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 300 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, 1759.
[4]) Hilger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 333 [1871].
[5]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 297 [1887].
[6]) Fick, Chem.-Ztg. **11**, 676 [1887].
[7]) Scherer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **73**, 322 [1850].
[8]) Seidel, Chem.-Ztg. **11**, 676 [1887].

Erkalten verschwindet, bei neuerlichem Erwärmen wieder auftritt (Gallois)[1]). Nach G. Meillère[2]) wird die Flüssigkeit bis auf 2 ccm konzentriert und ihr 1—5 Tropfen einer Lösung von 10 g Mercurioxyd, 10 g Salpetersäure und 180 ccm Wasser zugesetzt, im Sandbade bei 110° getrocknet: es entsteht eine zinnoberrote Färbung. Wenn man auf den Rückstand 2—3 ccm Eisessig fließen läßt, darf weder die Färbung zerstört noch eine andere hervorgerufen werden. Dagegen wird beim Verdünnen mit Wasser sofortige Lösung des roten Quecksilberlackes bewirkt. Zu dieser Lösung setzt man eine geringe Menge von Strontiumacetat und erhitzt am Wasserbad, wobei sich die Flüssigkeit rot färbt und einen violettroten Rückstand hinterläßt. Zum Nachweis von Inosit in Wein dampft man die Flüssigkeit auf ein Viertel des Volumens ein[3]), reinigt durch Wismut- und Bleinitrat, sättigt die Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur schwachsauren Reaktion, zentrifugiert, macht das Filtrat mit Ammoniak schwach alkalisch, setzt Bleiessig hinzu, solange sich noch ein Niederschlag bildet, erwärmt einige Minuten am Wasserbad, kühlt rasch ab, zentrifugiert neuerdings und zersetzt den Niederschlag mit H_2S, engt das Filtrat auf 1—2 ccm ein, nimmt den Rückstand mit 5 ccm Holzgeist und 20 ccm abs. Alkohols auf, setzt 5 ccm Äther dazu und charakterisiert den Inosit nach der oben angegebenen Methode. Um bei der Bestimmung im Harn das Mitreißen von Inosit durch den Bleiacetatniederschlag zu vermeiden, ermittelt man in einer Vorprobe die zur Ausfällung der Chloride nötige $AgNO_3$-Menge, säuert dann mit HNO_3 sehr schwach an, setzt etwas weniger 10proz. $AgNO_3$ zu, als zur Ausfällung der Chloride nötig ist, versetzt mit einem geringen Überschuß von Bleiacetat, schüttelt und zentrifugiert, bis die Flüssigkeit klar ist. Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak wird mit Bleiessig ausgefällt, einige Tropfen Ammoniak zugesetzt und durch Erwärmen am Wasserbad die Fällung zu einer vollständigen gemacht; in ihr ist nun die ganze Inositmenge enthalten. Nach dem Abkühlen, Zentrifugieren, Waschen mit ammoncarbonathaltigem Wasser wird mit H_2S entbleit, filtriert, eingeengt und der Rückstand mit 20 ccm 95proz. Alkohol aufgenommen. Die Bildung eines schmierigen Niederschlags deutet entweder auf Glucose oder große Mengen Inosit; in diesem Falle ersetzt man den Alkohol durch Holzgeist. Nach einigem Stehen zentrifugiert man die alkoholische Flüssigkeit, versetzt dann mit dem gleichen Volumen Äther, wodurch von neuem ein Niederschlag fällt. Der Inosit setzt sich im Zentrifugierrohr völlig ab, darauf wird wieder zentrifugiert, die Flüssigkeit entfernt und der Niederschlag mit wenig Wasser behandelt, das den Inosit löst, etwa vorhandene Harnsäure aber zurückläßt; aus der Lösung krystallisiert der Inosit, welcher durch die oben beschriebene Kombination der Schererschen und Reaktion von Gallois vermittels Mercurinitrat, Eisessig und Strontiumacetat und die hierbei beim Eintrocknen auftretende lilabraune bis rote Färbung weiter geprüft, eventuell auch spektroskopisch untersucht werden kann. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zucker, welcher sich durch plötzliche Schwärzung der Quecksilberprobe zu erkennen gibt, fällt man die zuvor genau neutralisierte Inositlösung mit Kupferacetat in der Wärme, gießt dann Ammoniak dazu, wobei zuerst der gesamte Inosit, dann die Kohlehydrate abgeschieden werden. Auf diese Weise läßt sich ein Teil Inosit neben 100 Teilen Glucose oder Mannit nachweisen. Man kann die Reinigung auch mit schwach angesäuerter, völlig oxydulfreier Mercurinitratlösung vornehmen. Bleiessig fällt den Inosit augenblicklich aus, wenn die Verdünnung 1 : 500 nicht übersteigt, dagegen wirkt neutrales Bleiacetat lediglich durch seine Dissoziation fällend. Der Niederschlag ist in einem Überschuß des Fällungsmittels, aber auch in überschüssiger Zucker- oder Inositlösung löslich[4]). Eine vollständige Fällung kann überhaupt nur in ammoniakalischer Lösung oder bei Zugabe von Kupferacetat, Cadmiumnitrat oder einer anderen Substanz erzielt werden, welche mit Bleiessig Niederschläge erzeugt. Während eine kleine Menge Zucker die Inositfällung begünstigt, verhindert sie ein großer Überschuß derselben vollständig; Lävulose wirkt fünfmal stärker hemmend als Glykose und diese wieder stärker als Saccharose. Liegt ein Pflanzenextrakt vor, reinigt man mit Bleiacetat; tierische Extrakte werden mit Bleiacetat und Mercuriacetat in schwachsaurer Lösung enteiweißt. Das neutralisierte Filtrat versetzt man mit Bleiessig, dann mit Cadmiumnitrat und Ammoniak, bis keine Fällung mehr entsteht. Man erhält so allen Inosit mit viel Zucker gemischt im Niederschlag, der mit H_2S entbleit wird, worauf das neutralisierte Filtrat vom Schwefelblei neuerdings durch Bleiacetat und Cadmiumnitrat niedergeschlagen wird. Auf diese

---

[1]) Gallois, Zeitschr. f. analyt. Chemie **4**, 264 [1865].

[2]) G. Meillère, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 241 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, 1528

[3]) Meillère, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **28**, 289 [1908]; [6] **30**, 247 [1909].

[4]) G. Meillère u. P. Fleury, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 247 [1909]; [7] **1**, 348 [1910]; Chem. Centralbl. **1909**, 1776; **1910**, 1942.

Weise kann man Inosit noch bei Anwesenheit von 1000 Teilen Glykose isolieren. Wenn man die Flüssigkeit neutral hält, fällt übrigens Kupferacetat in der Hitze den Inosit augenblicklich. Vergorene Getränke, wie Wein, Essig usw., verdampft man zur Trockne, setzt etwas Wasser zu und dann so lange Barytwasser, als noch ein Niederschlag entsteht, schlägt dann den Baryt als Carbonat nieder, filtriert, säuert mit Essigsäure schwach an, fügt Bleiessig hinzu, filtriert, neutralisiert und fällt den Rest des Inosits mit Bleiessig und Cadmiumnitrat. Auszüge aus Pflanzen und Tieren werden zuvor mit Baryt, Blei-, Kupfer-, Quecksilberacetat, Harn bei schwachsaurer Reaktion durch Blei- und Quecksilberacetat, Blei- und Kupferacetat, Bleiacetat und Wismutnitrat, Zink und Kupfer-Ferrocyanid usw. gereinigt. G. Perrin[1]) weist Inosit in natürlichem Wein durch basisch-essigsaures Blei in Verbindung mit einer alkoholischen Tanninlösung nach. Aus dem Filtrat wird das Blei durch H_2S entfernt, Rotweine dann mit Tierkohle entfärbt, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft; 1—2 Tropfen davon auf dem Platinblech mit einem Tropfen $AgNO_3$ verdampft, der Rückstand verascht; es entsteht eine schöne Rosafärbung, die beim Erkalten verschwindet, beim Erhitzen wiederkehrt. Oder es werden 2 Tropfen der Lösung mit einem Tropfen konz. HNO_3 auf dem Platinblech verdampft und verascht, ein Tropfen Ammoniak zum Rückstand hinzugefügt, wieder verdampft, worauf ebenfalls eine wenn auch nicht so schöne Rotfärbung entsteht. P. Mayer[2]) geht zum Nachweis des Inosits nach der von Salkowski modifizierten Form der Schererschen Probe vor. Die Probe wird mit einigen Tropfen $CaCl_2$-Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit HNO_3 befeuchtet und wieder verdampft: es entsteht rosenrote Färbung. Farbenreaktionen mit Phenolen gibt Inosit nicht[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der i-Inosit verhält sich zum d- und l-Inosit, wie die Anti- oder Mesoweinsäure zur d- oder l-Weinsäure. Er ist nicht in Isomere von entgegengesetzter Drehung spaltbar, sondern der Konstitution nach inaktiv. Er ist Cyclohexanhexol (1, 2, 3, 4, 5, 6), krystallisiert aus Wasser Alkohol, Essigsäure unterhalb 50° mit 2 Mol. H_2O in großen sechsseitigen, süß schmeckenden Krystallen; oberhalb 50° in wasserfreien, zu Drusen sich vereinigenden Nadeln. Schmelzp. 225°, Siedep. im Vakuum 319°, spez. Gew. 1,752 bei 12°. Die Krystalle zeigen vollkommene klinopinakoidale Spaltbarkeit und starke Doppelbrechung[4]); das Achsenverhältnis ist a : b : c = 1,0802 : 1 : 0,7869[5]) oder 1,0105 : 1 : 0,7819, $\gamma = 90° 37'$[6]). Die Krystalle verwittern leicht, verlieren bei 100—110° das Krystallwasser, werden undurchsichtig und zeigen zum Unterschied von den wasserfreien das spez. Gew. 1,524 bei 15°. Bei langsamem Erkalten erstarrt der geschmolzene Inosit amorph, bei raschem krystallinisch, ist an der Luft teilweise sublimierbar[7]); das Hydrat löst sich bei 12° in 10 T., bei 24° in 5,7 T. kalten Wassers; sehr leicht in heißem, das Anhydrid ist bei 15° in 7,5 T., bei 70° in 2,6 T. Wasser löslich. Die Löslichkeit innerhalb dieser Temperaturgrenzen in Alkohol als Lösungsmittel nimmt mit dessen Stärke ab: 60proz. Alkohol löst zu 148,7 bzw. 17,4 T., 70proz. zu 329,4 bzw. 40,3 T., abs. Alkohol oder Äther lösen nicht auf[8]). Die gesättigte wässerige Lösung des Hydrates zeigt spez. Gew. 1,0280 bei 10,5°, 1,0548 bei 20°. Die Verbrennungswärme für 1 g bei konstantem Volumen ist 3679,6 Cal., für 1 Gramm-Molekül 662,3 Cal., die Bildungswärme beträgt 315,7 Cal.[9]). Andere Forscher fanden die Verbrennungswärme für 1 g zu 3703 Cal., für 1 Gramm-Molekül 665,6 Cal., die Bildungswärme mit 313,3 Cal.

Formel und Konstitution des Inosits, der ursprünglich für einen echten Zucker gehalten wurde, als Hexamethylenderivat $CHOH \langle {CHOH-CHOH \atop CHOH-CHOH} \rangle CHOH$ wurde endgültig von

---

[1]) G. Perrin, Annales de Chimie analyt. appl. **14**, 182 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, 564.

[2]) P. Mayer, Biochem. Zeitschr. **2**, 393 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, 578.

[3]) Molisch, Monatshefte f. Chemie **7**, 198 [1886].

[4]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 908 [1889]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 812, 968 [1889]. — C. Wyrouboff, Bulletin de la Soc. franc. minéral. **25**, 165 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, 1498.

[5]) Zepharovich, Journ. f. prakt. Chemie [1] **104**, 491 [1872]. — Villiers, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **84**, 35 [1877].

[6]) Wyrouboff, Bulletin de la Soc. franc. minéral. **25**, 165 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, 1498.

[7]) Maquenne, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 1, 566 [1887]. — Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1633 [1882].

[8]) Fick, Chem.-Ztg. **11**, 676 [1887]. — Gintl, Chem. Centralbl. **1868**, 800. — Vohl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 350 [1858].

[9]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 1244 [1890]. — Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892]. — Berthelot u. Recoura, Annales de Chim. et de Phys. [6] **13**, 341 [1888].

Maquenne aufgeklärt. Die Darstellung aus Benzolhexachlorid $C_6H_6 \cdot Cl_6$ mittels Silberacetat ist bisher nicht geglückt[1]).

Natriumamalgam, die Halogene, Phosphortrichlorid, Selenoxychlorid wirken in der Kälte nicht ein, erst bei 100—140° zersetzen sie den Inosit unter Entstehung von Chinon und substituierten Chinonen[2]). Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure liefern beim Kochen keine Lävulinsäure[3]). Dagegen entwickelt Inosit, vorsichtig erwärmt, Dämpfe, welche Anilinacetat deutlich röten; es konnte Furol als Spaltungsprodukt von Inosit mit aller wünschenswerten Sicherheit nachgewiesen werden[4]). Bei der Einwirkung von Zinkhydroxyd-Ammoniak auf Inosit ist kein Imidazol zu gewinnen, es entsteht vielmehr ein wasserlösliches, in Nadeln krystallisierendes Zinksalz, das beim Kochen in Inosit, Ammoniak, Zinkhydroxyd zerfällt und wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{12}H_{37}O_{18}N_3Zn_4$ hat[5]). Mit 15 T. konz. Jodwasserstoff auf 170° erhitzt, wird Inosit reduziert und liefert Phenol, Trijodphenol, Benzol. Permanganat und Chromsäure erzeugen schon in der Kälte Kohlensäure und Ameisensäure[6]). Ebenso wird auch Oxalsäure beim Erhitzen mit Inosit schon unterhalb 100° zersetzt. Konz. Salpetersäure liefert bei 100° neben Oxalsäure Tetraoxychinon $C_6O_2(OH)_4$ [7]), verdünnte Säure bildet erst beim Abdampfen Oxalsäure. Das Tetraoxychinon liefert in alkoholischer Lösung an der Luft und nach Ausfällung mit Baryt das Bariumsalz des „Rhodizonsäure" genannten Dioxydichinons C_6O_6Ba, bei weiterer Oxydation das Trichinonhydrat (Trichinoyl) $C_6O_6 + 8\,H_2O$, das mit schwefliger Säure wieder in Tetraoxychinon und beim Eindampfen mit Kali sich in krokonsaures Kali $C_5K_2O_5 + 2\,H_2O$ verwandelt. Fehlingsche Lösung wird nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von Alkali reduziert. Kalischmelze liefert Oxalsäure, Elektrolyse Milchsäure; es verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin[8]) und Natriumbisulfit. Wasserstoffsuperoxyd reagiert mit Inosit erst nach Zusatz eines Ferrosalzes, wobei vorübergehend eine tiefpurpurne Färbung auftritt[9]); es entsteht Oxalsäure, welche ausgefällt wird und deren Filtrat nach Eindampfen im Vakuum einen an der Luft sich rot färbenden Rückstand ergibt, dessen wässerige Lösung Fehlingsche Solution reduziert und aus dem rhodizonsaures Barium erhalten werden kann. Ammoniakalische Lösung von Silbercarbonat oxydiert Inosit zu Oxalsäure.

Die Überführung in Tetraoxychinon und Rhodizonsäure durch Salpetersäure wird durch folgende Formelbilder veranschaulicht[10]):

```
 OH OH
   \/
   C                        CH(OH)                  CO                  CO
HOHC/ \CHOH           (HO)HC/ \CH(OH)        HO · C/ \C · OH       OH · C/ \CO
           bzw.                          ->                    ->
HOHC\ /CHOH           (HO)HC\ /CH(OH)        HO · C\ /C · OH       OH · C\ /CO
   CH2                      CH(OH)                  CO                  CO
   I                        II
```

Durch Reduktion läßt er sich nicht in Quercit umwandeln; dies zeigt, daß alle Hydroxyle entsprechend der Formel II symmetrisch am Ring verteilt sind und nicht unsymmetrisch wie in I.

Derivate: Hexacetat $C_6H_6O_6(C_2H_3O)_6$ [11]). 5 g Inosit + 50 g Essigsäureanhydrid + 5 g $ZnCl_2$ eine Stunde lang erhitzt liefert das Hexacetat in monoklinen, aus Toluol krystallisier-

[1]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 297, 1719 [1887]. — Rosenstiehl, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **54**, 178 [1862].

[2]) Chabrié u. Jacob, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1507 [1902]. — Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **67**, 820 [1868].

[3]) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 229 [1885]; **243**, 314 [1888].

[4]) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **9**, 551 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 2152.

[5]) A. Windaus, Chem. Centralbl. **1907**, 1107; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 799 [1907].

[6]) Lorin, Bulletin de l'Assoc. des chimistes [2] **48**, 235 [1887]. — Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 1029 [1904].

[7]) Nietzki u. Benkiser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 805 [1885]; **20**, 293 [1887].

[8]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 582 [1884].

[9]) H. Müller, Journ. Chem. Soc. **91**, 1780 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 268.

[10]) Meyer-Jacobsen, Lehrbuch der organischen Chemie **2**, 808 [1902].

[11]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 194, 630 [1895]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 297, 1719 [1887].

baren Tafeln, die bei 212° unter Sublimation schmelzen. Achsenverhältnis a : b : c = 1,1731 : 1 : 0,4395, $\beta = 101°58'$; D = 1,271. Sie sind in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol löslich; es siedet im Vakuum bei 234° und wird durch alkoholisches Kali oder starke Säuren verseift. Aus der Schmelze erstarrt es amorph und schmilzt dann schon bei 60°. Längere Zeit im Schmelzfluß erhalten, wird es unter Wärmeabgabe wieder krystallinisch und zeigt dann auch wieder den höheren Schmelzpunkt.

Inosit-Hexabenzoat $C_6H_6(C_7H_5O_2)_6$. Schmelzp. 258°. Verhalten wie beim Hexacetat.

Hexachlorhydrin $C_6H_6 \cdot Cl_6$. Ist bisher nicht dargestellt worden.

Bei der Behandlung des Hexacetates mit in Eisessig gelöster Bromwasserstoffsäure[1]) erhält man ein Gemisch von Körpern, aus dem nach Behandeln mit Alkohol durch fraktionierte Krystallisation ein **Monobrominositpentacetat** $C_6H_6Br(O_2C_2H_3)_5$. Prismen aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 95°, und zwei **Dibromtetracetate** $C_6H_6Br_2(C_2H_3O_2)_4$ entstehen. Ersteres bildet kleine Krystalle, die bei 240° schmelzen; unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Eisessig. Durch Erhitzen mit Eisessig und Zinkstaub entsteht ein Körper $C_{14}H_{18}O_8$ durch Ersetzung des Broms durch Wasserstoff und Abspaltung einer Acetylgruppe. Nach dem Monobrompentacetat scheidet sich das eine Dibromprodukt in triklinen Prismen aus. Achsenverhältnis a : b : c = 1,0644 : 1 : 0,9153; $\alpha = 112,10°$, $\beta = 116°$, $\gamma = 74°3'$. Schmelzp. 140°; $D_4^{18} = 1,713$; werden beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge zersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solvenzien. Das andere bildet rhombische Schuppen aus Toluol. Achsenverhältnis a : b : c = 2,790 : 1 : 0,758. Schmelzp. 235°, $D_4^{17} = 1,693$. Beide liefern bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig Phenol. Beim Eindampfen der alkoholischen Fällungsflüssigkeit bleibt eine zähe Masse zurück, welche erst bei längerem Kochen mit Wasser sich löst. Aus dieser Lösung scheidet sich **Inositdibromhydrin** $C_6H_{10}O_4Br_2$ in rhombischen Krystallen ab, Achsenverhältnis a : b : c = 0,7726 : 1 : 0,7654. Schmelzp. 210°, $D_4^{22} = 2,337$, die in Wasser löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Beim Kochen mit Alkalien färbt es sich dunkelbraun und reduziert Fehlingsche Lösung. Beim Vermischen methylalkoholischer Lösungen von Inosit und Barythydrat entsteht ein weißer Niederschlag von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 \cdot BaO$. Durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von ammoniakalischem Bleiessig entsteht ein **basisches Bleisalz** $(C_6H_{11}O_6)_2 \cdot Pb + PbO$. Weiße, in Wasser lösliche Körner. Eine mit Bleiessig versetzte wässerige Inositlösung scheidet eine durchsichtige, in Wasser unlösliche Gallerte ab, die an der Luft die Konsistenz von Stärkekleister annimmt. Die Zusammensetzung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ist $2(C_6H_{12}O_6) + 5\,PbO$ [2]).

Kalte konz. Schwefelsäure liefert beim Zusammenreiben mit Inosit eine sirupöse Substanz von der unsicheren Zusammensetzung einer **Inosit-Sulfosäure** $C_6H_8SO_7$. Löslich in Wasser und Alkohol, reduzierend wirkend, gibt gallertige, in Alkohol unlösliche Blei- und Bariumsalze.

Borsäure und Borate liefern keine Verbindungen mit Inosit[3]).

Konz. kalte Salpetersäure liefert mit gepulverten wasserfreiem Inosit nach Zusatz von rauchender Schwefelsäure eine sandige Masse, die sich in heißem Alkohol löst und beim Erkalten wieder ausfällt: **Inosit-Hexanitrat** $C_6H_6(NO_3)_6O_6$. Beim Abdunsten des Lösungsmittels, das von dieser Fällung abfiltriert wurde, scheidet sich das **Inosit-Trinitrat** $C_6H_9(NO_3)_3O_6$ in weißen, sehr beständigen Nadeln aus. Das erstere bildet rhombische, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, sehr explosive Tafeln vom Schmelzp. 120°; es reduziert Fehlingsche und Silberlösung, gibt mit alkoholischem Kali Trichinonhydrat und andere Derivate des Oxychinons, mit alkoholischer Schwefelsäure Inosit und Ester der salpetrigen Säure, mit Eisenfeilspänen und heißer Kalilauge oder Essigsäure liefert es keine Amidoverbindungen, sondern u. a. Zersetzungsprodukten Ammoniak[4]).

Durch Kochen von Inosit mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid entsteht das **Pentacetat** in monoklinen Krystallen. Schmelzp. 216°, ist unzersetzt flüchtig, löslich in heißem abs., mit Eisessig versetztem Alkohol, unlöslich in Wasser. Ferner das **Inosit-Tetracetat** und zugleich ein **Acetochlor-Inosit**[5]).

[1]) H. Müller, Proc. Chem. Soc. **23**, 219 [1907]; Journ. Chem. Soc. **91**, 1780 [1904]; Chem. Centralbl. **1908**, 268.
[2]) Cloëtta, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **99**, 289 [1856].
[3]) Lambert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 1016 [1889].
[4]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 1719 [1887].
[5]) Fick, Chem. Centralbl. **1887**, 452.

In theoretischer Beziehung ist der Inosit besonders dadurch interessant, daß er in einer inaktiven und zwei optisch aktiven Formen, sowie als Racemkörper dieser beiden auftritt, obgleich seine symmetrische Strukturformel kein asymmetrisches Kohlenstoffatom ohne weiteres erkennen läßt. Nach den Anschauungen von van t'Hoff - Baeyer[1]) kann man für das symmetrische Hexaoxycyclohexan durch verschiedenartige Verteilung der Hydroxylgruppen und Wasserstoffatome zu beiden Seiten der Ringebene acht verschiedene Raumformeln konstruieren. Von diesen lassen sich sieben mit ihrem Spiegelbild zur Deckung bringen, z. B. die folgende:

```
          H    H

     H              H
          OH   OH

          H    H
     OH      __/    OH

          OH   OH
```

welche mithin dem inaktiven, nicht spaltbaren Inosit zukommen müßte. Eine einzige Verteilungsart, nämlich die, bei welcher die Hydroxyle der Stellung 1, 2, 4 auf der einen Seite, die Hydroxyle der Stellung 3, 5, 6 auf der anderen sich befinden, führt zu einer Konfiguration, welche das Auftreten enantiomorpher Formen ermöglicht. (Die betreffenden, dem d- und l-Inosit zukommenden Raumbilder siehe bei d-Inosit.)

Physiologische Eigenschaften: Mit Bierhefe und anderen Saccharomyceten, ferner mit Schizomyces octosporus gärt Inosit nicht. Gewisse Spaltpilze vermögen aber Gärungsspaltungen durchzuführen, als deren Produkte Propionsäure, Buttersäure und Milchsäure auftreten[2]). Bei weißen Mäusen wurde sofort nach dem Tode oder nach sechstägiger aseptischer Autolyse Inosit gefunden; eine Zerstörung des bei weißen Mäusen im Körper während des Lebens gebildeten Ringzuckers findet nach dem Tode bei aseptischer Autolyse nicht statt[3]). Nach subcutaner Einführung von 10 g Inosit konnte bei Kaninchen im Harn gewöhnliche i-Gärungsmilchsäure in der Menge von 1,5 g aufgefunden werden[4]). Die Einwirkung von Inosit und Quercit auf das überlebende Herz ist eine zweifache: 1. Reizung der intrakardialen Nervenapparate. 2. Kontraktion des Herzmuskels. Die Anhäufung von Hydroxylen bei Inosit und Quercit vermindert die Giftigkeit und Nervenreizung und verstärkt die Muskelwirkung. Im Fleischextrakt, in der Mistel, Cochenille, im Nußblätterextrakt ist die therapeutische Wirkung auf die Muskelfaser z. T. dem Vorhandensein von Inosit zuzuschreiben[5]). Die Tätigkeit des Froschherzens beeinflußt Inosit stark in günstigem Sinn und steht in seiner physiologischen Wirkung dem Zucker nahe und übertrifft ihn sogar[6]). Eine glykogenbildende Funktion kann dem Inosit nicht zugeschrieben werden[7]). Nach Zufuhr von Inosit wird vom Kaninchen eine rechtsdrehende organische Säure ausgeschieden, die Fehlingsche Lösung nicht reduziert, nicht gärt und ein im Wasser lösliches, durch abs. Alkohol fällbares Bariumsalz liefert. Ein Teil 2—2,4 proz., per os eingeführten Inosits entgeht der Oxydation und wird im Harn ausgeschieden; bei subcutaner Einführung ist diese Menge größer, ca. 26,6—51,7%. 4 g Inosit in 50 ccm physiologischer Lösung einem Kaninchen in die Vena marginalis des Ohres eingespritzt, erschienen im Harn in der Menge von 0,9722 g wieder; 3 g einem Hund in derselben

[1]) Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **245**, 128 [1888]. — Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 144 [1894]. — Meyer - Jacobsen, Lehrbuch der organischen Chemie **2**, 806 [1902].

[2]) Beijerinck, Chem. Centralbl. **1894**, II, 614. — Vohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 984 [1876]. — Hilger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 336 [1871]. — Nencki u. Sieber, Monatshefte f. Chemie **10**, 540 [1889]. — Kayser, Chem. Centralbl. **1892**, 483.

[3]) Rosenberger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 369 [1909]; **64**, 341 [1910]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 864; **1910**, II, 1369.

[4]) P. Mayer, Biochem. Zeitschr. **9**, 533 [1908].

[5]) A. Brissemoret u. J. Chevalier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 217 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 962.

[6]) F. Sachs, Archiv f. d. ges. Physiol. **115**, 550 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, 182.

[7]) P. Mayer, Biochem. Zeitschr. **2**, 393 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, 578.

Weise verabreicht, zu 0,75 g nach 2 Tagen[1]). Einverleibter Ringzucker wird vom Diabetikerharn in stärkerem Maße ausgeschieden als vom gesunden[2]). Der Diabetiker verbrennt nach O. Schultzen Inosit ebenso glatt wie Mannit[3]).

Bornesit.

$C_6H_{11}O_6(CH_3)$

Er ist der Monomethylester des i-Inosits. Er findet sich im Kautschuk von Borneo[4]) und läßt sich aus den Waschwässern der Kautschukfabriken gewinnen[5]). Weiße, durchsichtige, leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösliche, rhombische Prismen. Schmelzp. 199 bis 203°. Sublimieren bei 205° fast unzersetzt. $[\alpha]_D = +31,6°$. Gärt nicht, wirkt nicht reduzierend, liefert eine Nitroverbindung von in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Krystallen vom Schmelzp. 35°. Jodwasserstoff spaltet bei Erhitzen auf 120° durch eine Stunde in Jodmethyl und i-Inosit, der früher für eine besondere, Dambose genannte Zuckerart gehalten und erst von Maquenne in seiner Konstitution erkannt wurde[6]).

Dambonit.

$C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$

Er ist der Inosit-Dimethylester. Findet sich im Kautschuk von Gabon, im Milchsaft von Castilloa elastica. Die Kautschukmilch enthält ein hellgelbes, sprödes Glucosid, aus dem bei der Säurespaltung neben Zucker Dambonit gebildet wird[7]). Durch Auspressen des koagulierten Milchsaftes von Melaboeai von Sumatra und Eindampfen des Produktes auf dem Wasserbade wurde nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol Dimethyl-i-Inosit $C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$ in hygroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 206° erhalten. Löslich in Eisessig, Essigsäure; unlöslich in Benzol, Chloroform; ließ sich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Inosit verwandeln. Dieser Dimethylinosit[8]) dürfte mit dem von Girard[9]) als Dambonit beschriebenen Körper identisch sein. Der Dambonit ist sehr süß, bildet weiße hexagonale Prismen oder Nadeln, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten, sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, bei 195° schmelzen und bei 200—210° ohne Zersetzung sublimieren. Er ist optisch inaktiv, nicht gärungsfähig, nicht reduzierend wirkend, wird von verdünnten Säuren oder konz. Alkalien selbst bei 100° nicht zersetzt, dagegen von starker Salpetersäure zu Ameisensäure, Oxalsäure usw. abgebaut. Ein Tetracetyldimethylinosit $C_6H_6(OCH_3)_2 \cdot (O \cdot C_2H_3O)_4$ wurde mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Feine, in Wasser unlösliche Nadeln. Schmelzp. 193—195°, unlöslich in Wasser; löslich in Benzol, Chloroform; sublimieren bei 335—340° unter teilweiser Zersetzung. Das Tetrabenzoat krystallisiert in weißen, in Alkohol und Wasser kaum löslichen Nadeln vom Schmelzp. 250°. Durch Vermischen alkoholischer Dambonitlösung mit Jodkalium wurde ein schön krystallisierendes Doppelsalz $C_6H_6(CH_3)_2O_6 - KJ$ erhalten. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure spaltet ebenso wie den Bornesit in die Komponenten Jodmethyl und Inosit.

Inosit-Hexaphosphorsäure (Anhydro-oxymethylen-diphosphorsäure).

$C_6H_6[OPO(OH)_2]_6$.

Aus den Samen von Brassica nigra, später auch aus anderen Samen, isolierte Palladin[10]) eine stark phosphorhaltige organische Substanz, welche von Schulze und Winterstein näher untersucht wurde und welche bei der Einwirkung von Salzsäure Inosit liefert. Sie ist

[1]) G. Giacosa, Giornale della R. Accad. di Torino **68**, 375 [1905].

[2]) H. Georges, Die Inosurie, chemische und klinische Studien, Thèse, Paris 1906. — Starkenstein, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **5**, 378 [1908]; Malys Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Tierchemie 1908.

[3]) O. Schultzen, Berl. klin. Wochenschr. 1875 Nr. 35.

[4]) Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **73**, 426 [1871]; **77**, 995 [1873].

[5]) Flint u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 288 [1893].

[6]) Maquenne, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 566 [1887].

[7]) C. O. Weber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3108 [1903].

[8]) K. de Jong, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **27**, 527 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 1938.

[9]) Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **67**, 820 [1868]; **77**, 995 [1873]. — Weber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3110 [1903].

[10]) Palladin, Zeitschr. f. Biol. **13**, 191 [1895]. N. F.

im Pflanzenreich weit verbreitet und scheint mit der von Posternak[1]) aus Samen und Laubblättern gewonnenen Anhydro-oxymethylen-diphosphorsäure identisch zu sein; diese findet sich als Ca-Mg-Salz und wurde als solches Phytin genannt. Posternak leitete aus der Zusammensetzung des Calcium-Magnesiumsalzes für die freie Verbindung die Formel $C_2H_8P_2O_9$ ab und faßte sie als einen Phosphorsäureester des Formaldehyd auf:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-PO(OH)_2 \\ | \\ O \\ | \\ CH_2-O-PO(OH)_2 \end{array}$$

Beim Kochen mit Mineralsäuren entsteht Inosit und Phosphorsäure: $3\,C_2H_8P_2O_9 + 3\,H_2O = (CHOH)_6 + 6\,H_3PO_4$, der Inosit durch Kondensation der Gruppen CH_2O (Formaldehyd). In der Weizenkleie soll sogar der größere Teil des Phosphors als Anhydro-oxymethylen-diphosphorsäure in Form des Mg-Ca-K-Salzes vorhanden sein[2]). Diese Salze sind neutral, wasserlöslich, krystallisieren in Sphärokrystallen. Ferner ist ein Doppelsalz bekannt, das aus 1 Mol. Calcium- und 2 Mol. Natriumsalz besteht und mit 8 H_2O in Nadeln krystallisiert. Die freie Säure stellt eine viscose, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit dar; sie ist vierbasisch und enthält 26,08% Phosphor. Sie ist resistent gegen kochende Alkalien. Nach Schimper ist die Umwandlung der anorganischen Phosphate in Phosphorverbindungen innerhalb der Blätter an die Tätigkeit des Chlorophyls gebunden und findet nur im Lichte statt, wobei wahrscheinlich Phytin entsteht. Das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure, der Formaldehyd nach Baeyer, würde ein direktes Kondensationsprodukt mit Phosphorsäure bilden; so wäre die Anhydro-oxymethylen-diphosphorsäure als phosphororganische Reservesubstanz der Chlorophyllpflanzen ein Formaldehydderivat. Nun spaltet die Säure aber außer Phosphorsäure nur Inosit[3]) bei der Zerlegung ab, keinen Formaldehyd, so daß ihre Auffassung als **Inosit-Hexaphosphorsäure** $C_6H_6[OPO(OH)_2]_6$ gerechtfertigt sein dürfte[4]). Posternak nimmt eine primäre Bildung von Formaldehyd an, der sich sofort zu Inosit kondensieren soll:

$$\text{a)}\ C_2H_8P_2O_9 + H_2O = 2\,H_3PO_4 + 2\,CH_2O$$

$$\text{b)}\ 6\,CH_2O = C_6H_{12}O_6\,,$$

welche schnelle und quantitative Kondensation des Formaldehyds in mineralsaurer Lösung zu einem hydroaromatischen Körper nicht wahrscheinlich ist[5]). Neuberg nimmt daher im Phytin einen präformierten Inositring an und leitet es von einer Polyphosphorsäure ab[6]):

$$\begin{array}{c} (OH)_3P\diagup O \diagdown P(OH)_3 \\ O\diagdown \quad \diagup O \\ HC-CH \\ (OH)_3P-O-HC \quad CH-O-P(OH)_3 \\ O\langle \qquad\qquad\qquad \rangle O \\ (OH)_3P-O-HC-CH-O-P(OH)_3 \end{array}$$

Dazu kommt noch, daß bei der fermentativen Spaltung Inosit als Produkt der Hydrolyse entsteht, das Ferment Phytase spaltet das Phytin wie einen Ester; es ist nicht anzunehmen, daß sich dabei etwa intermediär entstehender Formaldehyd sofort kondensieren sollte. Zudem gelang es Neuberg[7]), Inosit in Furfurol überzuführen und mit Hilfe dieser Probe den vorgebildeten Inositring im Phytinmolekül direkt nachzuweisen.

---

[1]) Posternak, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 202, 337, 439 [1903]; **140**, 323 [1905]; Revue génér. bot. **12**, 5 [1900]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1190 [1903].

[2]) Patten u. Hart, Amer. Chem. Journ. **31**, 564 [1904].

[3]) Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2299 [1897]. — Schulze u. Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 91 [1896]; **40**, 120 [1904].

[4]) Suzuki, Yoshimura u. Takaishi, Bulletin of the College of Agriculture Tokyo **7**, 503 [1907].

[5]) Neuberg u. Brahn, Biochem. Zeitschr. **5**, 443 [1907].

[6]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **9**, 558 [1908].

[7]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **9**, 551 [1908].

In der Gerste soll die Phosphorsäure als Phytin vorhanden sein und enzymatisch oder durch starke Säuren in Inosit und Phosphorsäure gespalten werden können[1]); auch in den Samen von Helianthus annuus und Lathyrus sativus findet sich im Ruhezustand kein Inosit, sondern wird erst beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure offenbar aus der Anhydrooxymethylenphosphorsäure gebildet[2]). Während der Entwicklung keimender Pflanzen in phosphorfreier Nährlösung findet eine Vermehrung der mineralischen Phosphorsäure auf Kosten der in den Körnern angesammelten organischen Phosphorverbindungen, vornehmlich der Nucleo-Proteinverbindungen und des Phytins statt. Die Umwandlung der anorganischen Phosphate in organische Phosphorverbindungen ist bis zur Zeit der Blüte schwach und begrenzt durch die Bildung des Phytins, erst nach der Blüte findet eine energischere Umwandlung statt. Das Phytin dürfte das erste Produkt der Umwandlung der organischen Phosphorsäure in organische Verbindungen, besonders Nucleoproteide sein[3]). Über den Phytingehalt verschiedener Pflanzen gibt folgende Tabelle Auskunft (Posternak)[4]):

	Phosphorgehalt			
	in Prozent der Samen		in Prozent des totalen Phosphors	
	total	im Phytin	im Phytin	im Lecithin
Rottanne	0,656	0,600	91,46	1,1
Hanf	1,460	1,330	91,44	3,1
Sonnenblume	0,830	0,723	86,26	1,8
Erbse	0,367	0,260	70,80	6,2
Linse	0,299	0,247	82,60	6,7
Bohne, weiß	0,512	0,418	81,60	6,0

Nach Winterstein[5]) liegt dem Phytin eine gepaarte Inosit-Phosphorsäure, die Phytinsäure, zugrunde. Das Phytin ist gegen Alkalien sehr widerstandsfähig. 10 g Phytin wurden im Kupferautoklaven mit 200 ccm 20proz. NaOH 24 Stunden auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in ein Becherglas gebracht, vom ausgeschiedenen Alkaliphosphat abgesogen, die noch vorhandene Phosphorsäure mit $Ba(OH)_2$ in der Siedehitze ausgefällt, die filtrierte Lösung mit Eisessig nahezu neutralisiert und die noch schwach alkalische Lösung mit Bleiessig gefällt und aufgekocht; die abfiltrierte Bleifällung mit Wasser fein zerrieben und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat mit Alkohol versetzt, aufgekocht, filtriert und bis zur schwachen Trübung Äther zugesetzt, worauf sich der Inosit ausschied.

Nicht nachgewiesen konnte Phytin in Brassica rutabaga und Medicago sativa werden, wohl aber in Zea Mays, Avena, Hordeum, wo es sich über das ganze Korn verteilt vorfindet; im Gegensatz zu Weizen, wo es in den Schalen der Frucht am meisten vorkommt; der Phytin-Phosphorsäuregehalt beträgt dort 38—48% des Gesamtphosphorsäuregehaltes[6]). Auch die Düngemittel pflanzlichen Ursprungs enthalten den Phosphor hauptsächlich als Phytin[7]), und auch in einigen Nahrungsmitteln wurde es gefunden[8]). Suzuki, Yoshimura, Takaishi[9]) fanden Phytin in zahlreichen Pflanzengebilden. Der größte Teil des Phosphors in Pflanzensamen ist als Phytin vorhanden, während in Wurzeln, Zwiebeln und Obst der anorganische Phosphor vorherrscht. Reiskleie enthält davon 8%, Weizen 2%. In den Samen nimmt während der

[1]) Windisch, Jahrb. d. Versuchsstat. u. Lehranst. f. Brauerei Berlin **10**, 56 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, 865.

[2]) M. Soave, Staz. sperim. agr. ital. **39**, 413 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, 1726.

[3]) G. Balicka-Iwanowska, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1906**, 616. — Über Umsetzung des Phytins während der Entwicklung des Samens: W. Snaiszkis, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1909**, 95; Chem. Centralbl. **1909**, 919.

[4]) Herter, Malys Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Tierchemie **33**, 158 [1903].

[5]) Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 118 [1907].

[6]) B. Hart u. Tottingham, Journ. of biol. Chemistry **6**, 431 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, 1755.

[7]) S. Tsuda, Journ. of the College of Agr. Tokyo **1**, 167 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, 122. — Nagaoka, Journ. of the College of Agr. Tokyo **6**, 195 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1428.

[8]) W. Heubner u. M. Reeb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 1908; Suppl.-Band der Schmiedeberg-Festschrift S. 265; Chem. Centralbl. **1908**, 1948.

[9]) Suzuki, Yoshimura u. Takaishi, Bulletin of the College of Agr. Tokyo **7**, 495 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, 1636.

Keimung die anorganisch gebundene Phosphorsäure stark zu, ebenso im Reis und Weizen, wenn dieselben einige Tage in Wasser suspendiert bleiben, ein Prozeß, der durch das Enzym **Phytase** durchgeführt wird, das durch Fällen mit 85 proz. Alkohol und Äther gewonnen werden konnte. Es ist in Wasser löslich und spaltet Phytin in Phosphorsäure und Inosit. Phytin ist in Reiskleie zu 85% der Gesamtphosphorsäure enthalten, in Weizenkleie zu 57,24%, in Sesamum indicum zu 18,61%, in Ricinus communis zu 40,29%, im Ölkuchen von Brassica napus zu 49,52%, in Kleie von Hordeum vulgare zu 60,44%, in Panicum frumentaceum 47,45%. Zur Darstellung des Phytins wird Reiskleie mit Äther gekocht, zweimal mit 95 proz. Alkohol ausgewaschen, der Rückstand in 40 ccm 0,2 proz. HCl verteilt, nach 6 Stunden filtriert, mit abs. Alkohol gefällt, nach 24 Stunden filtriert, mit 50 proz. Alkohol, dann mit abs. Alkohol und Äther gewaschen. Das noch zweimal durch Auflösen in 0,2 proz. HCl und Fällen mit abs. Alkohol gereinigte Produkt stellt ein weißes, nicht hygroskopisches Pulver dar, verliert beim Glühen 27,31% und enthält 23,48% Phosphor, 17,78% Mg, 5,18% Ca, ist in kaltem Wasser mit schwach saurer Reaktion löslich. Ebenso in verdünnter Mineralsäure; unlöslich in Methylalkohol, Alkohol und Essigsäure. Beim Kochen fallen weiße Flocken, die sich beim Erkalten wieder lösen, wird durch Molybdänlösung, Bleiacetat, Kupferacetat, Bariumchlorid gefällt. $AgNO_3$ liefert einen weißen, in HNO_3 löslichen Niederschlag. Aus kohlehydrat- und eiweißreichen Samen läßt sich Phytin durch 0,2 proz. HCl nur unvollständig ausziehen, wohl aber, wenn man die Stärke verkleistert und mit phosphorfreier Diastase verzuckert. Durch die Genannten wurde in Reiskleie auch ein Enzym, die **Phytase**, gefunden, das aus Phytin mit Leichtigkeit durch einen Hydrolyseprozeß energisch Phosphorsäure und Inosit abspaltet, wodurch die Auffassung der Phytinsäure als Inosit-hexaphosphorsäure nach Neuberg-Brahn bestätigt erscheint[1]). Diese Annahme wurde durch die Synthese der Säure aus Inosit und Phosphorsäure bekräftigt[2]). 25 g entwässerter Inosit wurden 8—10 Stunden im Ölbade unter Durchleiten eines langsamen trocknen Stromes von CO_2 mit 120 g Phosphorsäure, D 1,7 bei 160—165°, erhitzt. Bei 120° löst sich der Inosit in der Phosphorsäure, bei 140° beginnt die Abspaltung von Wasser. Durch Fällen mit $BaCO_3$, Lösen des Niederschlags in 0,2—0,5 proz. Salzsäure und Wiederfällen mit $BaCO_3$, zuletzt Neutralisieren mit $Ba(OH)_2$ bei mehrmaliger Wiederholung erhält man das Bariumsalz des Hexaphosphorsäureesters des Inosits mit 56,2% Ba und 12,5% P (berechnet 55,9% Ba, 12,63% P), aus dem mit der berechneten Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Behandeln der eingeengten wässerigen Lösung mit abs. Alkohol und Äther, die Säure $C_6H_{18}O_{24}P_6$ selbst freigemacht wurde, die im Aussehen und ihren Eigenschaften der aus Samen ausgezogenen phosphororganischen Säure entsprach. Ihre wässerige Lösung ist optisch inaktiv, gibt nur in konz. Lösung mit Ammonmolybdatwasser einen weißen Niederschlag. Die Säure gibt beim Kochen mit konz. Salpetersäure bei $CaCl_2$-Zusatz die charakteristischen Inositreaktionen. Die Lösung des Barytsalzes bildet, in verdünnter Salzsäure mit einer Kupferacetatlösung nach vorherigem Zusatz der berechneten Menge Natriumacetat behandelt, einen blaugrünen Niederschlag: $C_6H_6P_6O_{24}Cu_4Ba_2$, während die ursprüngliche Lösung mit $CaCO_3$ statt $BaCO_3$ neutralisiert mit Natriumacetat und Kupferacetat das Salz $C_6H_6P_6O_{24}Cu_4Ca_2$ liefert. Mit MgO gibt die salzsaure Lösung des Calciumsalzes ein Salz, das der aus Reishüllen von Contardi früher gewonnenen Verbindung entsprach. Von den aus Inosit durch Phosphorsäure gleichzeitig noch entstehenden Phosphorsäureestern ließ sich noch infolge der geringen Löslichkeit in abs. Alkohol die **Inositdiphosphorsäure** $C_6H_{14}O_{12}P_2$ isolieren, in völlig trocknem Zustand eine weiße feste Masse, an der Luft leicht zerfließlich; liefert mit dem Molybdänsäurereagens sofort einen gelben Niederschlag, mit Barytwasser den Niederschlag $C_6H_{10}O_{12}P_2Ba_2$.

Aus ihren Versuchen über die Auffindung der Phytase, eines phytinspaltenden Enzyms, folgern V. Mc. Collum und E. B. Hart[3]), daß Leber und Blut in der Lage sind, die Salze der Phytinsäure unter Bildung von anorganischer Phosphorsäure zu spalten. Dagegen greifen Ptyalin, Trypsin und Pepsin das Phytin nicht an. Das Natriumsalz des Phytins wurde durch Extraktion von Weizenkleie erhalten. Muskel- und Nierenextrakt enthalten keine Phytase.

[1]) Neuberg u. Brahn, Biochem. Zeitschr. **5**, 443 [1907]. — Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 118 [1908]. — Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, I, 64 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, 1102.

[2]) A. Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 23 [1910]; Chem. Centralbl. **1901**, 1033.

[3]) Mc Collum u. Hart, Journ. of biol. Chemistry **4**, 497 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, 957.

Die Menge des Milchkühen gereichten Phytins bedingt deutlich Diurese[1]). Phytin wirkt schon in geringen Dosen schädlich auf die zellfreie Gärung[2]). Durch die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen zeigt Inositphosphorsäure eine der Umwandlung der zugrunde liegenden organischen Komponenten entsprechende Veränderung[3]). Es sei auch erwähnt, daß P. A. Levene das Phytin in zwei Komponenten, eine eigentliche Inositphosphorsäure und in eine (vermutlich) Glucuronphosphorsäure (jedenfalls von Kohlehydratnatur), zerlegt haben will, deren Elementarzusammensetzung ziemlich ähnlich sein und deren Trennung infolge der verschiedenen Löslichkeit beider in Eisessig gelungen sein soll. Durch die Nachprüfungen Neubergs wurden diese Angaben widerlegt[4]). Eigenschaften, chemische Beziehungen zwischen Lecithinen, Phytin und den Nucleinsäuren in der Abhängigkeit ihrer chemischen Struktur s. M. D. Iljör[5]). Die Neutralsalze des Phytins haben keine bactericide Wirkung, das Phytin zeigt im Tierversuch geringe Toxizität, ist aber im Gegensatz zu Lecithin entschieden giftig. Im Phytin spaltet sich die Phosphorsäure viel leichter ab als im Lecithin[6]). Sein Phosphor wird bei Hunden und Kaninchen in anorganischer Form im Harn ausgeschieden; eine ausgesprochene Wirkung auf den Stickstoffumsatz ist nicht vorhanden[7]). Nach Phytinverabreichung steigt die Phosphorausscheidung im Harn stark an, selbst bis in die Nachperiode hinein; auch die Phosphorsäure der Faeces steigt stark an, ein Zeichen, daß die Resorption unvollständig erfolgt ist[8]). L. Maestro[9]) machte es sich zur Aufgabe, zu berechnen, wieviel Phosphor vom in den Organismus eingeführten Phytin durch die Niere ausgeschieden wird, wieviel durch die Faeces und wieviel resorbiert und ausgenutzt wird. In 50 g Harn vor der Einführung des Phytins wurden 50 mg P_2O_5, während der Einführung 67,50 mg, im totalen täglichen Harn vor der Einführung 0,15 g, nach der Einführung 0,225, in den Faeces von 24 Stunden vor der Einführung 0,0797 g, während der Einführung 0,1702 g gefunden. Im Organismus wurden 0,02 g Phytin festgehalten. Wachsende Organe enthalten reichlichere Mengen Inosit als bereits ausgewachsene. Nach Starkenstein (Referat vom VIII. Internationalen Physiologenkongreß, Wien, 27.—30. September 1910) legt dieser Befund die Vermutung nahe, daß auch im Tierkörper der Inositphosphorsäureverbindung in den Pflanzen analoge Verbindungen vorkommen, woraus sich die Beziehungen des Inosit zum Wachstum erklären ließen. In Form der Pflanzennahrung gelangt der Inosit an Phosphorsäure gebunden in den Körper und wird von wachsenden Individuen gespalten, wodurch der Inosit, dem eine besondere physiologische Bedeutung nicht zukäme, in den Geweben abgelagert und dann unverändert im Harn abgeschieden wird, und zwar im Harne Neugeborener weit mehr als in dem Erwachsener. Aus deren Harn läßt sich eine Verbindung fällen, die in Inosit und Phosphorsäure hydrolysiert werden kann; Erwachsene vermögen nur einen Teil der Inositphosphorsäure zu spalten, ein Teil aber geht unverändert durch den Organismus. Vermehrte Zufuhr der Inositphosphorsäure in Form von Phytin bedingt deren vermehrte Ausscheidung im Harn. In Milch kommt sie reichlich vor und spielt eine Rolle bei der Ernährung des Säuglings, der Inosit steht zum tierischen Phosphorsäurestoffwechsel in direkter Beziehung. Durch das Molybdänsäurereagens sind die Salze der Inositphosphorsäure nicht fällbar, wohl aber durch Alkalien.

[1]) E. Hart, Mc Collum u. G. Humphrey, Amer. Journ. of Physiol. **24**, 86 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, 1773.

[2]) E. Buchner u. F. Klatte, Biochem. Zeitschr. **8**, 520 [1906].

[3]) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 661 [1908].

[4]) P. A. Levene, Biochem. Zeitschr. **16**, 399 [1909]. — Neuberg, Biochem. Zeitschr. **16**, 405 [1909].

[5]) M. D. Iljör, Ruskij Wratsch **1906**, Nr. 13; Malys Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 54 [1906].

[6]) Giacosa, Giorni della R. Accad. di medicina Torino **70**, 290 [1907]; **68**, Nr. 369 [1905]; Malys Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Tierchemie **1907**. Über die therapeutischen Erfolge mit Phytin s. Malys Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Tierchemie **1908**, 1350. Über Phytin als Phosphorquelle für niedere Organismen s. Malys Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Tierchemie **1908**, 1223.

[7]) Lafayette, B. Mendel u. F. P. Underhill, Amer. Journ. of Physiol. **17**, 75 [1906].

[8]) O. Horner, Biochem. Zeitschr. **2**, 428 [1907].

[9]) L. Maestro, Lo Sperimentale **59**, 456 [1905]; Malys Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Tierchemie **1905**.

Der d-Inosit.

Mol.-Gewicht 180,12.
Zusammensetzung: 39,97% C, 6,73% H, 53,30% O.

$$C_6H_{12}O_6.$$

Eines der stereoisomeren Hexaoxyhexamethylene. Wird durch Kochen seines Methylesters, des **Pinit**, welcher sich im Harze von Pinus Lambertiana[1]) (Oregon und Nebraska) und in den Sennesblättern[2]) als **Sennit**, ferner als **Matezit** im Kautschuk[3]) der Lianen von Madagaskar findet und des **Abietit** aus den Nadeln der Edeltanne[4]), mit konz. Jodwasserstoff gewonnen. Der Methylester $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}(CH_3)O_6$ wird dabei in Jodmethyl und d-Inosit gespalten. Im Cambialsaft der Nadelhölzer wurde der Pinit ebenfalls nachgewiesen[5]). Von diesen Vorkommen her wurde der d-Inosit auch Matezo-Dambose genannt, und die Identität aller dieser Substanzen erst später erkannt[6]). Der d-Inosit krystallisiert aus Alkohol in kleinen, wasserfreien Oktaedern, ebenso aus kaltem Wasser, während man aus heißem Wasser Prismen einer Hydratform $C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O$ erhält. Die Krystalle sind rhombisch-hemiedrisch[7]), schwach doppelbrechend; sie bilden sich auch, wenn man die kalte wässerige Lösung mit Krystallen der Hydratform impft. Bei 100° entweicht das Krystallwasser[8]), bei 210° erweichen sie und schmelzen bei 246—247°. Löslich in Wasser (das Hydrat in 2,13 T. bei 14°, das Anhydrid in 1,5 T. bei 11°); weniger in Alkohol, gar nicht in Äther. Die Rechtsdrehung ohne Birotation beträgt für das Hydrat $[\alpha]_D^c$ $^{12} = +55°$, für das Anhydrid $[\alpha]_D^c$ $^{12} = +65°$ (Maquenne), nach Combes $[\alpha]_D = +67{,}6°$, für das Anhydrid, nach Wiley $[\alpha]_D = +68{,}4°$. Die Lösungswärme[9]) bei 17,9° ist für ein Molekül des Anhydrids = —2,05 Cal., die Verbrennungswärme für 1 Gramm-Molekül 663,6 Cal., Bildungswärme 316,2 Cal.[10]). In der Inositformel ist kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, trotzdem finden sich im Pflanzenkörper optisch aktive Inosit-Modifikationen: der Pinit = d-Inosit-Methyläther, der Quebrachit = l-Inosit-Methyläther. Die einzige Möglichkeit, diese Racemie beim Inosit durch Konfigurationsformeln auszudrücken, ist folgende[11]):

```
        H    H                       H    H
        |                            |    |
H       |—    \    OH         OH  /|————|\   OH
        OH   OH    |              |/ OH   OH\ |
                   |     bzw.     |           |
        H    OH    |              |\ OH   H  /|
OH  \          /   H          H   \|————|/   H
                                     |    |
        OH   H                       H    OH
```

Mit Salpetersäure reagiert der d-Inosit genau so wie der i-Inosit, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 170° liefert er Trijodphenol $C_6H_2J_3(OH)$. Die Überführung in Phloroglucin oder des Methylesters in Iretol (methoxyliertes Phloroglucin) durch Abspaltung von Wasser ist bisher noch nicht gelungen[12]), ebensowenig die Reduktion von Hexaoxybenzol[13]) zu Inosit. Im pflanzlichen Stoffwechsel vollzieht sich jedenfalls, wie schon in der Einleitung ausgeführt

---

[1]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **46**, 76 [1856].
[2]) Dragendorff u. Kubly, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 411. — Seidel, Diss. 1884.
[3]) Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **77**, 995 [1873]; **110**, 84 [1890].
[4]) Rochleder, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 728.
[5]) Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 609 [1874].
[6]) Combes, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 46 [1890]. — Wiley, Amer. Chem. Journ. **13**, 228 [1891].
[7]) Wyrouboff, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1498.
[8]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 812, 968 [1889]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 264 [1891]; **29**, 271 [1893]. — Maquenne u. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 86 [1890].
[9]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 1244 [1890].
[10]) Berthelot u. Matignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 11 [1890].
[11]) F. Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 568. — Meyer-Jacobsen, Lehrbuch der organischen Chemie **2**, 806.
[12]) De Laire u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2010 [1893]. — Nickel, Chem. Centralbl. **1891**, 1041.
[13]) Nietzki u. Blukiser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 505 [1885].

wurde, die Reaktion in der Richtung von den Kohlehydraten zur Ringschließung hin und nicht umgekehrt. Der d-Inosit wirkt nicht reduzierend und ist nicht gärungsfähig. Das Hexacetat des d-Inosits ist nach dem Schmelzen amorph. $[\alpha]_D = +9{,}75°$ und zeigt dann den Schmelzp. 52°, bei längerem Schmelzen wird es unter Wärmeabgabe krystallinisch und zeigt dann einen höheren Schmelzpunkt[1]). Das Hexabenzoat $C_{48}H_{36}O_{12}$ krystallisiert in glänzenden Prismen. Schmelzp. 253°, löslich in Amylalkohol, sonst in allen Solvenzien fast unlöslich. Der Nachweis durch Farbenreaktionen gelingt auf dieselbe Weise wie beim i-Inosit.

Pinit (Sennit, Matezit, Abietit).

Er ist der **Methylester des d-Inosits** $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_6(CH_3)$. Schöne, weiße, rhombisch-hemiedrische Krystalle, sehr süß schmeckend, in 1,75 T. Wassers bei 20°, in 48 T. 90proz. Alkohols, in 450 T. abs. Alkohols, in 82 T. Methylalkohol, in 10 500 T. Äther löslich. Schmelzp. 186°. Sublimiert bei 200° unzersetzt. Spez. Gew. der Lösung 1,52. Reduziert und vergärt nicht. $[\alpha]_D = +58{,}6°$ (Berthelot), $[\alpha]_D^{20} = +65{,}22°$ (Seidel), $[\alpha]_D = +64{,}7°$ (Girard), $[\alpha]_D = +65{,}51°$ (Maquenne), $[\alpha]_D = +65{,}7°$ (Combes), $[\alpha]_D^{28} = +80{,}2°$. Kochende Jodwasserstoffsäure spaltet in Jodmethyl und d-Inosit, verdünnte Alkalien und Säuren sind ohne Einwirkung, konz. Schwefelsäure löst in der Kälte ohne Verkohlung, Salpetersäure baut zu Oxalsäure ab. Es wurde ein Pentanitrat als farblose, in der Hitze verpuffende Masse, ein Pentacetat als amorpher, weißer Niederschlag, leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, wenig in Äther oder Wasser, ein Di- und Tetrabenzoat, ein Tetrastereat und eine Verbindung mit Weinsäure erhalten (Seidel, Berthelot). Die Verbindungen $C_7H_{12}BaO_6$, $C_7H_{12}PbO_6$ und $C_7H_{12}CaO_6$ sind weiße, amorphe, optisch inaktive Massen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich in Holzgeist, unlöslich in Äther; unzerleglich durch CO_2. Ammoniakalischer Bleiessig fällt ein basisches Salz $C_7H_{14}O_6 \cdot 2\,PbO$ aus.

Der l-Inosit.

$C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O$.

Er wird aus dem in der Quebrachorinde vorhandenen Quebrachit, seinem Methylester, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff gewonnen[2]). Er krystallisiert in feinen, glänzenden, leicht verwitternden Nadeln, welche aus kaltem Wasser[3]) als das oben formulierte Hydrat, aus Alkohol dagegen als Anhydrid $C_6H_{12}O_6$ in farblosen, rhombisch-hemiedrischen Prismen mit schwacher Doppelbrechung erhalten werden. Ihr Achsenverhältnis[4]) ist a : b : c = 0,9556 : 1 : 0,7726 (optische Achsen senkrecht zur Symmetrieebene). l- und d-Inosit sind chemisch und bis auf ihr entgegengesetztes Drehungsvermögen auch physikalisch identisch. Auffallend ist die gute, sich auch auf den Grad der Hydratisierung erstreckende Übereinstimmung mit dem i-Inosit. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Bei 210° erweichen sie und schmelzen bei 247°. Siedep. im Vakuum 250°, dabei findet Sublimation statt. Das Anhydrid löst sich in 1,5 T. Wasser von 11°, das Hydrat in 2,3 T. bei 12°; löst sich wenig in Alkohol, gar nicht in Äther, vergärt und reduziert nicht. Beim Anhydrid ist $[\alpha]_D = -65°$, beim Hydrat $[\alpha]_D = -55°$, Birotation nicht vorhanden. Lösungs-, Verbrennungs-, Bildungswärme ebenso wie bei d-Inosit. Eine Überführung der beiden Isomeren ineinander ist nicht gelungen. Das Hexacetat ist amorph, linksdrehend $[\alpha]_D = -10°$. Das Hexabenzoat krystallisiert in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 252°, sonst sind beide mit den entsprechenden Verbindungen des d-Inosits identisch.

Quebrachit.

Er ist der Methylester des l-Inosits $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_6(CH_3)$, krystallisiert in wasserfreien Prismen, spez. Gew. 1,54. Sie lösen sich in Alkohol und in 1,7 T. Wasser von 10°, schmeckt sehr süß und schmilzt bei 186°, siedet im Vakuum bei 200° und sublimiert

[1]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 630 [1895]. — Maquenne, Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 277 [1891].

[2]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 908 [1889]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 812, 968 [1889].

[3]) Maquenne u. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 86 [1890].

[4]) C. Wyrouboff, Bulletin de la Soc. franc. minéral. **25**, 165 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, 1498.

dabei in schönen Nadeln. $[\alpha]_D = -80°$, vergärt nicht, reduziert Fehlings Lösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung, gibt mit Salpetersäure dieselbe Reaktion wie d-Inosit. Die alkoholische Lösung, die man bei Koagulierung des Latex von Hevea erhält[1]), scheidet nach teilweisem Verdampfen am Wasserbade Krystalle vom Schmelzp. 190° aus mit 42,86% C und 7,6% H; leicht löslich in Aceton, Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{28} = -80{,}2°$, ist wahrscheinlich identisch mit dem Tanretschen Quebrachit $C_6H_{11}O_5OCH_3$ [2]). Schwefelsäure erzeugt eine Sulfosäure, Salpetersäure eine Nitroverbindung. Das Acetat bildet Nadeln, die bei 89° schmelzen, löst sich in Äther und wird durch verdünnte Säuren oder Alkalien nicht verseift. Ammoniakalischer Bleiessig fällt eine weiße Verbindung.

Der Para- (Racemo-) Inosit.

$C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O$.

Von Maquenne und Tanret[3]) durch Vermischen von Lösungen gleicher Mengen d- und l-Inosit dargestellt; dabei findet keine Wärmeentwicklung statt. Weiße Krystalle, aus kaltem Wasser ebenso wie der d-Inosit ohne Krystallwasser krystallisierend, in monoklinen Krystallen[4]), die um die Normale zu {100} hemitrop verzwillingt sind. Achsenverhältnis a : b : c = 1,2107 : 1 : 1,0761; $\gamma = 91° 55'$; schmilzt bei 253°, löst sich bei 11° in 26 T., bei 15° in 22 T. Wasser. Lösungswärme für festen racemischen Inosit beträgt —7,74 Cal. für ein Molekül, daher etwa 3,36 Cal. die Verbindungswärme der Komponenten. Verbrennungswärme für 1 Gramm-Molekül ist 661,8 Cal. und 3676,8 Cal. für 1 g, die Bildungswärme 318 Cal.[5]). Das Hexacetat erstarrt aus dem Schmelzfluß amorph, schmilzt bei 60°, krystallisiert bei 216°. Die Hexabenzoate verhalten sich in bezug auf den Schmelzpunkt folgendermaßen (Tanret):

Hexabenzoat	des	r-Inosit	schmilzt	bei	217°
,,	,,	l-Inosit	,,	,,	252°
,,	,,	d-Inosit	,,	,,	253°.

Die Inaktivität wird beim r-Inosit ebenso wie bei der Traubensäure durch die gleichgroße entgegengesetzte Drehung der Komponenten bedingt, durch Zerlegung kann man diese Form in die optisch aktiven Komponenten zerlegen. Biologisch findet eine solche Spaltung z. B. durch Aspergillus niger bei niederer Temperatur statt, wobei vorzugsweise l-Inosit verbraucht wird und d-Inosit zurückbleibt, während Penicillium glaucum den r-Inosit nicht angreift.

Der Cocosit.[6])

$C_6H_{12}O_6$.

In den Blättern von Cocos plumosa und nucifera und in deren Milchsäften findet sich dieses Isomere des Inosits; harzige Stoffe verhindern seine Isolierung und müssen durch Kalkmilch abgeschieden werden. Zum eingedampften Filtrat wird eine heiße konz. Barytlösung hinzugefügt und gekocht. Anfangs entsteht ein hellgelber, später ein hellerer schwerer Niederschlag, der sehr reich an Cocosit ist; er wird heiß gewaschen, in Wasser suspendiert und mit CO_2 zerlegt, das Filtrat bis zum Auskrystallisieren des Cocosits eingedampft; die Krystalle sind kurz, derb, monoklin; Schmelzp. 345—350°; D = 1,66; unlöslich in organischen Solvenzien. Bildet Metallderivate und Ester, reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von Alkalien in der Kochhitze. Bromlauge reagiert erst bei Gegenwart eines Ferrosalzes. Er gibt wie Inosit die Scherersche Reaktion

[1]) K. de Jong, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 48 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, 818.

[2]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 908 [1889].

[3]) Maquenne u. Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 86 [1890]. — Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 908 [1889]. — Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 1244 [1890].

[4]) C. Wyrouboff, Bulletin de la Soc. franc. minér. **25**, 165 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, 1498.

[5]) Berthelot u. Matignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 11 [1890].

[6]) H. Müller, Proc. Chem. Soc. **23**, 219 [1907]; Journ. Chem. Soc. **91**, 1767 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, 268.

und wird wie dieser durch H_2O_2 bei Gegenwart von Ferrosalz zu Rhodizonsäure oxydiert, verhält sich auch sonst wie Inosit. Wenn man ein Gemenge der wässerigen Lösung und einer alkoholischen Lösung von Kaliumäthylat einengt und über Kali stehen läßt, entsteht die Kaliverbindung; kurze Prismen, welche sich bei 100° zersetzen. Die beständigere Natriumverbindung $C_6H_{11}O_6Na \cdot H_2O$ krystallisiert aus einem Gemisch einer heißen, wässerigen Cocositlösung und einer methylalkoholischen Natriumhydroxydlösung beim Erkalten aus. Eine kalte, wässerige Cocositlösung löst bei Zusatz von Kalkmilch etwas Kalk auf, aber beim Erwärmen mit überschüssiger Kalkmilch wird aller Cocosit ausgefällt. Auch eine Bariumverbindung wurde dargestellt. Durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink entsteht das Hexacetat $C_6H_6O_6(C_2H_3O)_6$ in monoklinen Prismen vom Schmelzp. 300° und D = 1,36; sehr wenig löslich, wird beim Kochen mit Bariumhydroxyd verseift. Das Benzoat $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$ bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 360°. Löst man Cocosit in rauchender Salpetersäure und fügt rauchende Schwefelsäure hinzu, scheidet sich beim Eintrocknen in Eiswasser ein Nitrat, aus Essigsäureanhydrid in schönen Rhomboedern krystallisierend, ab, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Explosion und ist sehr wenig löslich.

Der Scyllit.

$C_6H_{12}O_6$.

Er wurde von Staedeler[1]) in Norderney in den Organen von Plagiostomen (Scylium canicula, Spinlax Acanthias, Raja Batis, Raja clavata, Torpedo marmorata und T. ocellata) entdeckt. Am reichlichsten fand er sich in den Nieren der Rochen- und der Haifische, außerdem in Leber und Milz der Rochen und in Leber und Kiemen der Haifische. Durch Extrahieren dieser Teile mit Alkohol und durch Fällen mit Bleiessig läßt er sich leicht gewinnen. Er bildet glasglänzende, monokline Prismen ohne Krystallwasser, schmeckt schwach süß, ist in 10 T. Wassers löslich, in abs. Alkohol unlöslich, reduziert nicht und wird aus der konz. Lösung durch Bleiessig als gallertige, kleisterartige Bleiverbindung gefällt. Durch siedende konz. Natronlauge wird Scyllit gar nicht, durch konz. Schwefelsäure erst beim Kochen verändert. Konz. Salpetersäure löst ihn unzersetzt und läßt ihn beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert fallen, ohne eine Nitroverbindung gebildet zu haben. Die Scherersche Inositreaktion tritt nicht ein. Trotzdem hat J. Müller bei neuerlicher Untersuchung[2]) entdeckt, daß im Scyllit ein neuer inaktiver Inosit vorliegt. Nach den Anschauungen von Baeyer-van t'Hoff sind, wie bereits ausgeführt wurde, acht Isomere des Inosits möglich. Von diesen kommen die beiden möglichen aktiven Formen als Methyläther vor; der Pinit liefert d-Inosit, der Quebrachit l-Inosit. Von den inaktiven, nicht racemischen Formen kannte man bis dahin nur den gewöhnlichen i-Inosit (Phaseomannit), wenn man von der noch problematischen Phenose absieht. Ein zweiter Repräsentant ist jetzt der Scyllit[3]).

Der Quercinit.

$C_6H_{12}O_6$.

Er ist in manchen Mutterlaugen des Quercit vorhanden[4]). Aus kaltem Wasser krystallisiert er als Hydrat in großen durchsichtigen, hexagonalen Prismen, die an der Luft durch Abgeben des Krystallwassers trübe und undurchsichtig werden. Dabei vollzieht sicheine Umwandlung in das Anhydrid, welches aus heißem Wasser direkt erhalten wird. Die Krystalle desselben sind kleine klinorhombische Prismen. Achsenverhältnis[5]) a : b : c = 1 : 0,5526 : 0,2125; $\gamma = 62° 21'$. Er schmilzt bei 342°, das Anhydrid löst sich nicht in Alkohol, Äther, dagegen in 66 T. Wasser von 15°, leicht in siedendem Wasser; hat kein Drehungsvermögen, vergärt nicht, reduziert Fehlingsche Lösung nicht, dagegen ammoniakalische Silberlösung. Scherers Inositreaktion verläuft positiv. Die Natriumverbindung ist krystallisiert, die Bleiverbindung beim Fällen mit Bleiessig gallertartig; liefert ein Hexacetat

[1]) Staedeler u. Frerichs, Jahresber. d. Chemie **1858**, 550; Journ. f. prakt. Chemie [1] **73**, 48 [1858].
[2]) J. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1821 [1907].
[3]) J. Schmidt, Jahrb. d. organ. Chemie **1907**, 193.
[4]) Delachanel u. Vincent, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 1855 [1887].
[5]) Friedel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **105**, 95 [1887].

$C_6H_6O_6(C_2H_3O)_6$, rhombische, bei 301° schmelzende, dabei sublimierende Prismen, in Wasser und Äther gar nicht, in Alkohol schwer, in heißem Essigsäureanhydrid leicht löslich; verbindet sich mit Phenylhydrazin und Natriumbisulfit.

Die Phenose.[1])

$C_6H_{12}O_6$.

Sie wurde aus dem Benzol-Trichlorhydrin $C_6H_6(ClOH)_3$ dargestellt, welches bei 6 bis 8stündigem Erwärmen der einprozentigen Lösung mit 3 Mol. Soda langsam in Phenose übergeht:

$$C_6H_9Cl_3O_3 + 3\,H_2O = 3\,HCl + C_6H_{12}O_6.$$

Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure extrahiert man die gleichzeitig gebildete Benzoesäure mit Äther, verdunstet die zurückbleibende Lösung vorsichtig zur Trockne, extrahiert den Rückstand mit starkem Alkohol, fällt das noch vorhandene Chlor durch Bleizucker, scheidet aus dem Filtrat die Phenose mit ammoniakalischem Bleiessig ab und zerlegt mit Schwefelwasserstoff. Auch bei der Elektrolyse von Toluol in alkoholischer, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung soll Phenose entstehen[2]). Sie ist eine amorphe, hygroskopische, süß schmeckende, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther lösliche Substanz, die bei 100° sich unter Caramelgeruch zersetzt, von Alkalien und Säuren unter Bildung von Humusstoffen und einer amorphen zerfließlichen Säure zersetzt wird. Salpetersäure liefert beim Kochen Oxalsäure, Jodwasserstoff beim Destillieren Hexyljodid, ammoniakalischer Bleiessig eine weiße, flockige Verbindung $C_6H_6Pb_3O_6$. Fehlings Lösung wird langsam, Silberlösung rasch reduziert; Hefe vergärt nicht, dagegen sollen gewisse Spaltpilze Milchsäure erzeugen. Kalk, Baryt, Kupferoxyd, Bleioxyd werden gelöst.

Das **Hexa-Oxymethylen**[3]) $C_6H_{12}O_6$. Entsteht bei der Elektrolyse angesäuerter Mannit-Glycerin-Glykollösungen neben anderen organischen Spaltprodukten, ferner bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Formaldehyd, auch direkt aus diesem Aldehyd. Es bildet einen gelben, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Sirup, bräunt sich beim Erhitzen auf 100° unter Caramelgeruch, gärt und reduziert nicht, wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt, durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert. Baryt fällt aus der alkoholischen Lösung das Doppelsalz $4\,C_6H_{12}O_6 + 3\,BaO$. Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung erzeugt eine Verbindung $C_6H_{12}S_4O_2 + H_2O$, ein amorpher, wachsartiger Körper vom Schmelzp. 80°, Siedep. 100°, schwer löslich in Wasser, gar nicht in Alkohol und Äther. Ein Derivat des Hexa-Oxymethylens ist vielleicht die sog. Lampensäure $C_6H_{12}O_9 + 3\,H_2O$ oder $(CH_2O)_6O_3 + 3\,H_2O$, welche auch als Superoxyd des Formaldehyds angesehen wird. Ihre wässerige Lösung entwickelt mit Alkalien Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure und scheidet aus Jodkalium in schwefelsaurer Lösung Jod ab.

Der Phloroglucit.[4])

Mol.-Gewicht 132,12.

Zusammensetzung: 54,50% C, 9,17% H, 36,33% O.

$C_6H_{12}O_3$.

Symm. Trioxyhexamethylen (Cyclohexantriol [1, 3, 5]) $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ \dot{C}H(OH) \cdot CH_2 \cdot \dot{C}H(OH) \end{matrix}$ entsteht durch Reduktion von Phloroglucin[5]), indem man eine Lösung von 10 g Phloroglucin in 150 g

---

[1]) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 323 [1866]. — Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1038 [1892]. — Drechsel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 65 [1888]. — Puls, Chem.-Ztg. **25**, 263 [1901].

[2]) Renard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **92**, 965 [1881].

[3]) Renard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **17**, 311 [1879]. — Lösekann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 196 [1891]. — Bach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 1499 [1896]. — Descudé, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 87 [1903]. — Legler, Annalen d. Chemie und Pharmazie **217**, 381 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3343 [1885]; Chem. Centralbl. **1888**, 1604. — Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2485 [1900].

[4]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 1012.

[5]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1039 [1892]. — Wislicenus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 357 [1894].

Wasser innerhalb 2—3 Stunden mit 400 g $2^1/_2$ proz. Natriumamalgams unter Schütteln und Kühlen in neutraler Lösung (durch zeitweiligen Zusatz verdünnter Schwefelsäure) behandelt, das unveränderte Phloroglucin mit Äther ausschüttelt, aus der im Vakuum eingedickten Lösung das Natriumsulfat durch Alkohol fällt, die Flüssigkeit wieder im Vakuum destilliert und den gelblichen Sirup längere Zeit stehen läßt. Der Phloroglucit bildet schöne farblose Rhomboeder mit 2 Mol. Krystallwasser, die langsam im Exsiccator, rasch bei 85° entweichen, leicht in Wasser und Alkohol und wenig in Essigester, gar nicht in Äther und Benzol löslich und schwach süß sind. Das Hydrat schäumt bei 115° auf und erstarrt dann wieder. Das Anhydrid schmilzt bei 184—185° unter teilweiser Sublimation in feinen Nadeln, destilliert in kleiner Menge unzersetzt bei 300°.

Das Acetat ist eine ölige Masse, das Benzoat durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 180—190° krystallisiert.

Bei der Oxydation von Δ-1-2-Dihydrotoluol (Methyl-Cyclohexadien):

$$\begin{array}{ccc} & C\cdot CH_3 & \\ H_2C & & CH \\ H_2C & & CH \\ & CH & \end{array}$$

oder des Methyl-Cyclohexanons[1]):

$$\begin{array}{ccc} & C\cdot CH_3 & \\ H_2C & & CH \\ H_2C & & CO \\ & CH_2 & \end{array}$$

entsteht die **Methyl-Ketotriose**[2])

$$\begin{array}{ccc} & CH_3\ \ OH & \\ & C & \\ H_2C & & CHOH \\ H_2C & & CO \\ & CH_2 & \end{array}$$

als Derivat eines dem Phloroglucit isomeren, asymmetrischen Trioxy-Hexamethylens.

25 g des Methyl-Cyclohexanons werden mit 25 g 2 proz. Kaliumpermanganats unter Kühlung behandelt, die abgepreßte, mit Kohlensäure gesättigte Flüssigkeit im Vakuum auf 100 ccm eingedampft, Pottasche zugesetzt, das abgeschiedene Öl mit Äther ausgezogen und bei 12 mm Druck fraktioniert; sie destilliert bei 118—120° als dicker Sirup, der nach 12 Stunden zu schönen Rhomboedern, Schmelzp. 52°, erstarrt; sie zeigt bittern Geschmack, Caramelgeruch beim Erhitzen, reduziert schon in der Kälte Kupfer- und Silberlösung, oxydiert unter Aufspaltung zu γ-Acetobuttersäure $CH_3—CO—(CH_2)_3—COOH$ und geht bei zweistündigem Kochen mit 10 T. 5 proz. Schwefelsäure in Methyl-o-Diketo-Hexamethylen

$$\begin{array}{ccc} & C—CH_3 & \\ H_2C & & C(OH) \\ H_2C & & CO \\ & CH_2 & \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{ccc} & CH—CH_3 & \\ H_2C & & CO \\ H_2C & & CO \\ & CH_2 & \end{array}$$

über; in starker Natronlauge löst sie sich, beginnt aber alsbald auszukrystallisieren. Ihr Semicarbazon $C_7H_{12}O_2 = N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bildet weiße, in heißem Wasser lösliche, bei 222° schmelzende Krystalle. Das Hydrazon $C_7H_{10}O_2 = N_2H\cdot C_6H_5$ bildet gelbe, bei 143° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Das Osazon $C_{19}H_{20}N_4$ krystallisiert in goldgelben, in Alkohol löslichen Blättern vom Schmelzp. 128°.

[1]) Hagemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 876 [1893].

[2]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 300 [1901]; **35**, 1166, 1176 [1902].

Der Quercit (Eichelzucker).

Mol.-Gewicht 164,12.

Zusammensetzung: 43,87% C, 7,38% H, 48,75% O.

$C_6H_{12}O_5$.

Vorkommen: Er ist ein Pentoxy-Hexamethylen (Cyclohexanpentanol 1, 2, 3, 4, 5) $C_6H_7(OH)_5$ von Braconnot [1]), in den Eicheln entdeckt und als Milchzucker angegeben. Die ringförmige Struktur dieser Verbindung erkannte und begründete experimentell Prunier [2]). Er wurde dann auch in der Eichenrinde [3]), im Kork [4]), bei der Hydrolyse der Eichengerbsäure neben d-Glykose [5]) im Tubo-Curare [6]), in den Samen von Syzygium Jambolanum [7]) gefunden. Die Menge beträgt höchstens 1—2‰. Eine zweite, linksdrehende Modifikation wurde in den Blättern von Gymnema silvestre entdeckt [8]). Diese Pflanze gehört zur Familie der Asclepiadeen und ist in Banda und der Halbinsel Dekhan einheimisch. Auch in den Blättern von Chamaerops humilis kommt Quercit, identisch mit dem aus Eicheln, vor. Die trocknen Blätter enthalten 1,35% [9]).

Darstellung: Eicheln werden mit kaltem Wasser ausgezogen, der Extrakt im Vakuum bei 40° verdunstet, gleichzeitig vorhandener Zucker mittels Hefe vergoren, das Filtrat durch Bleiessig von gelöster Gerbsäure und anderen organischen Stoffen befreit, durch Schwefelwasserstoff entbleit und bis zur Krystallisation eingedickt; die Krystalle werden aus Alkohol, dem zur Entfernung von Mineralstoffen etwas Salzsäure zugesetzt wurde, umkrystallisiert. Müller zieht die Blätter mit heißem Wasser aus, fällt die Lösung mit neutralem, dann mit basischem Bleiacetat und verfährt sonst wie oben. Power und Tutin ziehen mit heißem Alkohol aus, reinigen den Extrakt mit Wasser, Schwefelsäure und Bleiacetat.

Physiologische Eigenschaften: Hefe, Schizosaccharomyces octosporus [10]) vergären ihn nicht, dagegen bewirken Milchsäurebakterien schwache Gärung und gewisse Spaltpilze führen ihn in alkalischer Lösung ohne Alkoholbildung in Buttersäure über [11]). Für Aspergillus ist Quercit eine sehr gute Kohlenstoffquelle. Die Wirkung von Quercit auf das überlebende Herz ist dieselbe wie beim Inosit [12]) (siehe dort).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beim Erhitzen im Vakuum auf 240° verliert der Quercit Wasser und geht in eine Reihe wohlbekannter aromatischer Substanzen [13]), Hydrochinon, Chinhydron, Chinon, Pyrogallol, über.

```
          CH(OH)                 C(OH)              CO                  CH
     H2C/   \CH(OH)           HC/   \CH         HC/   \CH          HC/   \CH
                       →                   →                  →
  (HO)HC\   /CH(OH)           HC\   /CH         HC\   /CH     HO·C\   /C·OH
          CH(OH)                 C(OH)              CO                 C·OH
```

---

1) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **27**, 392 [1849].

2) Prunier, Annales de Chim. et de Phys. [5] **15**, 1 [1878]; Bulletin de l'Assoc. des chimistes [2] **29**, 312 [1878]; **32**, 22 [1879]. — Dessaignes, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **33**, 308, 462 [1851]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **81**, 103, 251 [1852]. — Homann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 282 [1879].

3) Etti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1826 [1881]. — E. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4936 [1908], fand ihn zwischen Holz und Rinde am Stumpf einer frisch gefällten Eiche als süßschmeckende Ausscheidung, dessen Lösung mit Hefe schwach vergor und aus dessen Lösung sich reichlich weiße, wenig in Alkohol lösliche Prismen vom Schmelzp. 232° mit $[\alpha]_{20^0}^D = +27°$ ausschieden.

4) Bräutigam, Chem. Centralbl. **1898**, II, 889.

5) Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1598 [1881].

6) Böhm, Archiv d. Pharmazie **235**, 661 [1897].

7) Pottier, Apoth.-Ztg. **15**, 174 [1900].

8) J. B. Power u. Fr. Tutin, Proc. Chem. Soc. **20**, 87 [1904]; Journ. Chem. Soc. **85**, 624 [1904].

9) H. Müller, Proc. Chem. Soc. **23**, 218 [1907]; Journ. Chem. Soc. **91**, 1766 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, 267.

10) Beijerinck, Chem. Centralbl. **1894**, II, 614. — Henneberg, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **30**, 1065 [1892].

11) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 45 [1878].

12) A. Brissemoret u. J. Chevalier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 217 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, 962.

13) Meyer-Jacobsen, Lehrb. d. organ. Chemie **2**, 807.

Ähnliche Umwandlungen entstehen beim Schmelzen mit Kali. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff entstehen die Verbindungen Benzol, Phenol, Pyrogallol, Chinon, Hexan. Daraus geht hervor, daß der Quercit ein Abkömmling des hydrierten Benzols ist. Bei der Oxydation[1]) mit Salpetersäure liefert er ebenso wie Sorbit Schleimsäure und Trioxyglutarsäure, mit Kaliumpermanganat Malonsäure. Die Bildung dieser Säure deutet auf das Vorhandensein einer Methylengruppe:

$$CH_2\begin{matrix}COOH\\ \\COOH\end{matrix} \leftarrow CH_2\begin{matrix}\diagup CH(OH) & & CH(OH)\\ & & |\\ CH(OH-CH(OH)- & & CH(OH)\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & COOH-CH(OH)\\ & |\\ COOH\cdot CH(OH)\cdot & CH(OH)\end{matrix}$$

Der Nachweis der fünf Hydroxylgruppen wurde mit Säureanhydriden, konz. Salpetersäure, rauchender Salzsäure und Phenylisocyanat geführt. Von den 12 optisch aktiven und 4 inaktiven Isomeren, die bei der Zusammensetzung des Quercit möglich sind[2]), sind bisher zwei aktive gefunden worden.

Der **d-Quercit** krystallisiert in schönen farblosen, monoklinen, wenig in Alkohol, nicht in Äther, leicht (in 8—10 T.) in Wasser löslichen Nadeln; Achsenverhältnis a : b : c = 0,7935 : 1 : 0,7533; $\gamma = 110° 10'$. Schmelzp. 234° (nach anderen Angaben 222—225°), oberhalb 234° teilweise sublimieren; spez. Gew. 1,584 bei 13°; zeigen starke Triboluminescenz[3]); der Geschmack ist angenehm süß. Die Rechtsdrehung beträgt[4]): $[\alpha]_j = +33,5°$, nach Prunier $[\alpha]_D^{16} = +24,24°$ für c = 1—10, nach H. Müller $[\alpha]_D = +23,9°$. Für Lösungen, die in 100 T. nachstehende Mengen Quercit enthalten, fand Prunier folgende spez. Gewichte[5]):

Quercit	spez. Gew.	Quercit	spez. Gew.
2,00	1,0136	9,13	1,0436
4,80	1,0237	11,26	1,0488
6,41	1,0311	11,40	1,0543
8,09	1,0394	12,40	1,0588

Die Verbrennungswärme ist für 1 g bei konstantem Volumen 4293,6 Cal. (4330 nach Berthelot), für 1 Gramm-Molekül 7041 Cal. (710,1 nach Berthelot), die Bildungswärme 273,6 Cal.[6]) (267,6 Cal. nach Berthelot). Auf 100° erhitzt verliert er Wasser und geht in eine Substanz $C_{24}H_{46}O_{19} = 4\ C_6H_{12}O_5—H_2O$ über. Im Vakuum entsteht bei einer Erwärmung auf 240° zunächst Quercitester $C_{12}H_{22}O_9 = O\begin{matrix}\diagup C_6H_{11}O_4\\ \diagdown C_6H_{11}O_4\end{matrix}$, eine weiße, wenig in Wasser und Alkohol, gar nicht in Äther lösliche Masse, die unzersetzt sublimiert und bei 228—230° schmilzt. Bei 250° geht sie in Quercitan $C_6H_{10}O_4$ über, amorph, hygroskopisch, löslich in Wasser, Äther und abs. Alkohol, rechtsdrehend, bei noch weiterer Erhitzung entstehen die vorerwähnten aromatischen Substanzen.

Heiße, kalte Kalilauge wirkt nicht ein, Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, schmelzendes Kali entwickelt Chinon, Hydrochinon, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Wasserstoff. Jod und Kalilauge[7]) liefern auch viel Jodmethyl (?). Verdünnte Mineralsäuren wirken nicht ein, rauchende Salzsäure ergibt beim Erhitzen auf 120—140° verschiedene Chlorhydrine des Quercit und ein Monochlorhydrin des Quercitans $C_6H_9ClO_3$, eine zähe, zerfließliche, sehr süße, in abs. Alkohol lösliche, in Äther unlösliche Masse, die beim Verseifen mit Baryt Quercitan entstehen läßt. Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure liefert Chinon und Hydrochinon[8]); mit Kaliumpermanganat entstehen schon in der Kälte Malonsäure, Oxalsäure, Kohlensäure; mit Brom ein Doppellacton $C_6H_8O_5$, dessen Osazon $C_{18}H_{20}O_3N_4$ schon bei gewöhnlicher Temperatur in Büscheln feiner, gelbroter Nadeln krystallisiert, die bei 180° schmelzen und sich in 50 proz. Alkohol beim Kochen leicht lösen.

---

[1]) Kiliani u. Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 518 [1889]; **29**, 1762 [1896].
[2]) O. Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3393 [1902].
[3]) Tschugajeff, Chem.-Ztg. **25**, 89 [1901].
[4]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **54**, 82 [1858].
[5]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 1016.
[6]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].
[7]) Rayman, Bulletin de la Soc. chim. [2] **47**, 668 [1887].
[8]) Kiliani u. Schäfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1762 [1896].

Derivate: Der Quercit liefert eine Reihe gut charakterisierter Verbindungen. Alkoholische Barytlösung fällt eine gallertige, in Wasser und Alkohol lösliche Masse $(C_6H_{10}O_5)_2BaO + 2\ H_2O$; ammoniakalischer Bleiessig eine entsprechende Bleiverbindung; Gips ein krystallisiertes, in Alkohol etwas lösliches Doppelsalz, welches bei 100° ein Molekül seines Krystallwassers abgibt $(C_6H_{10}O_5)_2CaSO_4 + 2\ H_2O$. Borsäure und Borate liefern keine Verbindung[1]), konz. Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbad eine amorphe Sulfosäure[2]), deren Salze ebenfalls amorph, aber sehr beständig sind; das Bariumsalz soll beim Erhitzen mit Wasser unter Druck einen krystallinischen, mit Quercit nicht identischen Körper $C_6H_{14}O_6$ abspalten.

Durch Erhitzen des Quercit mit konz. Salzsäure auf 100—140° entstehen die Chlorhydrine als feine, lange Nadeln, die sich in Alkohol und Äther lösen, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol aber zerfallen.

Monochlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$, Schmelzp. 198—200°.

Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_2$, Schmelzp. 155°.

Pentachlorhydrin $C_6H_7Cl_5$, Schmelzp. 102°.

Das Monobromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$ ist ebenfalls krystallinisch und zerfällt beim Erhitzen in Phenol, Chinon und bromierte Chinone.

Das Pentanitrat $C_6H_7(NO_3)_5$ entsteht aus Quercit mit Salpeterschwefelsäure, ist harzig, amorph, explosiv, leicht in abs. Alkohol, wenig in Äther löslich, gar nicht in Wasser; gibt unter der Einwirkung von Natriumalkoholat und Zinkstaub allen Stickstoff als Ammoniak ab; mit Schwefelammonium wird wieder Quercit regeneriert.

Mono-di-tri-tetra-penta-Acetate des Quercit werden durch andauerndes Erhitzen von Quercit mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig auf 100—150° erhalten.

Monacetat $C_6H_{11}O_5(C_2H_3O)$, fest, krystallinisch.

Diacetat $C_6H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, amorph, in abs. Alkohol löslich.

Triacetat $C_6H_9O_5(C_2H_3O)_3$, amorph, bitter; in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich.

Tetracetat $C_6H_8O_5(C_2H_3O)_4$, amorph, stark hygroskopisch.

Pentacetat $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_5$, amorph, sehr bitter; in Wasser unlöslich, wenig in Alkohol, leicht in Äther löslich. Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf 270° in Essigsäure und Monacetyl-Quercitan $C_6H_9O_4(C_2H_3O)$.

Neben dem Tetracetat bildet sich auch dessen Chlorhydrin $C_6H_7Cl(C_2H_3O)_4O_4$, das auch direkt beim Erhitzen von Quercit mit Acetylchlorid auf 60—80° erhalten werden kann.

Die **Butyrate**[3]) sind den Acetaten analog (nach Prunier und Berthelot): $C_6H_{11}(C_4H_7O)O_5$ ist amorph, wenig in Wasser und Alkohol, leicht in Äther löslich. $C_6H_9(C_4H_7O)_3O_5$ und $C_6H_7(C_4H_7O)_5O_5$ sind sirupartig, sehr bitter, leicht löslich in Äther und Alkohol, dagegen wenig in Wasser. Das Benzoat entsteht beim Erhitzen von Quercit mit Benzoesäure auf 200°; in Wasser unlöslich, in Äther löslich. Weinsäure liefert die Verbindung $C_{22}H_{30}O_{29}$ mit einem weißen, bröckelige Krusten bildenden Calciumsalz $C_{22}H_{24}Ca_3O_{29}$ (vielleicht $C_6H_{12}O_5 \cdot C_4H_6O_6 + 3\ (C_4H_4CaO_6)$. Stearinsäure gibt ein Distereat[4]). Ein Pentaphenylcarbamat[5]) $C_6H_7(CO_2 \cdot NHC_6H_5)_5$ ist amorph, löslich in Benzol, schmilzt bei 140°.

Dioxyhydro-Shikimisäure[6]) ist ein Derivat der Shikimisäure, die in den Früchten von Illicium religiosum und in den echten chinesischen Sternanisfrüchten aufgefunden wurde; sie ist eine Quercitcarbonsäure, eine Cyclohexanpentolcarbonsäure, welche aus dem Bromlacton der Shikimisäure durch Behandlung mit Barytwasser entsteht.

$$OH \cdot HC\langle\begin{matrix} CH(OH - CH(OH) \\ CH_2 \text{------} CH(OH) \end{matrix}\rangle C(OH) \cdot COOH$$

Sie schmilzt bei 156°, ist optisch inaktiv und reduziert Fehlingsche Lösung. Dissoziationskonstante der i-Dioxydihydroshikimisäure (α und $2\ \beta$ OH) 0,072. Sie bildet den Übergang von der Chinasäuregruppe zur Klasse der Inosite:

[1]) Lambert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 1016 [1889]. — Jehn, Archiv d. Pharmazie **25**, 250 [1887]; **26**, 495 [1888]; nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 1018.

[2]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 845 [1872].

[3]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **46**, 76 [1856].

[4]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten **1**, 1019.

[5]) Tesmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2606 [1885].

[6]) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1294 [1891].

```
          CHOH
HO · HC/  \CHOH
HO · HC\  /CHOH
          CHOH
```
Inosit

```
          CH2                        CH2                            CH2
HO · HC/  \CH · OH       HO · HC/  \CH · OH             HO · HC/  \C(OH) · COOH
HO · HC\  /CH · OH       HO · HC\  /C(OH) · COOH        HO · HC\  /CH · OH
          CH · OH                    CH · OH                        CH2
```
Quercit — Dioxyhydroshikimisäure — Chinasäure

```
          CH2
HO · HC/  \CH · OH
HO · HC\  //C · COOH
          CH
```
Shikimisäure

Organische Kupferverbindungen geben mit Quercit blaue bis blaugrüne Färbungen, die zwischen denen der aliphatischen und aromatischen Reihe liegen[1]).

l-Quercit.[2])

Aus den Blättern von Gymnema silvestre; ist aber nicht der optische Antipode des vorher beschriebenen d-Quercit. Er ist eine farblos krystallisierende Substanz, aus Wasser mit 1 Mol. H_2O krystallisierend, das er bei 110° wieder verliert. Schmelzp. 174°; $[\alpha]_D^{c\ 4,035} = -73,9°$. Die getrocknete Substanz scheidet sich aus Alkohol in wasserfreiem Zustande aus; löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Pentacetyl-l-Quercit $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_5$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 124—125°; $[\alpha]_D = -26°$; löslich in Alkohol, Äther, Benzol; wenig löslich in Petroläther; unlöslich in Wasser; krystallisiert aus Benzol mit einem Molekül Krystallbenzol. In lufttrocknem Zustand schmilzt es schon bei 87—97°.

Pentabenzoyl-l-Quercit $C_6H_7O_5(C_7H_5O)_5 + C_2H_6O$. Nadeln aus Alkohol, Essigester und Petroläther. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung amorph aus. Schmilzt bei 148°, in lufttrocknem Zustand bei 116° und erst nach dem Trocknen bei 100° wie vorher (bei 148°).

Oxydiert man l-Quercit mit NaOBr und behandelt das Produkt mit Phenylhydrazin, so resultiert Diketotrioxyhexahydrobenzoldiphenylhydrazon $C_6H_5(OH)_3(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ in gelben Nadeln aus Alkohol krystallisierend, Schmelzp. 209°. Oxydation mit konz. Kaliumpermanganatlösung ergibt Malonsäure. Kiliani und Schäfer[3]) haben gezeigt, daß d-Quercit ein Pentaoxyhexahydrobenzol ist. l-Quercit ist daher als eines der acht theoretisch möglichen isomeren Pentaoxyhexahydrobenzole aufzufassen.

Polygalit.[4])

Er ist ebenfalls isomer mit Quercit, findet sich in Polygala amara.

---

[1]) A. Byk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1243 [1906].

[2]) F. B. Power u. F. Tutin, Proc. Chem. Soc. **20**, 87 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, 1604; Journ. Chem. Soc. **85**, 624 [1903]; Chem. Centralbl. **1904**, 329.

[3]) Kiliani u. Schäfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1762 [1896].

[4]) Chodat, Arch. des Sc. phys. et nat. de Génève **1888**, 590.

Glucoside.

Von

H. Euler und **J. Lundberg**-Stockholm.

Einleitung.

Definition: Glucoside nennt man Verbindungen, die unter gewissen Einflüssen in eine oder mehrere Zuckerarten und in irgendeinen oder mehrere andere organische Stoffe gespalten werden. In der Natur kommen die Glucoside fast ausschließlich im Pflanzenreiche vor. Glycyrrhizinsäure, welche Parazuckersäure abspaltet und also kein Glucosid ist, schließt sich jedoch diesen Stoffen nahe an und wird daher hier behandelt. Von den künstlich dargestellten Zuckerverbindungen werden nur diejenigen, bei denen anzunehmen ist, daß der Zucker mit einer Hydroxylgruppe der Aglykone in Verbindung steht, als Glucoside aufgenommen.

Darstellung: Die natürlichen Glucoside werden durch Ausziehen der Pflanzen oder Pflanzenorgane mit verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Am häufigsten wird Wasser und Alkohol benutzt. In einigen Fällen krystallisiert das Glucosid unmittelbar aus der Lösung aus, meistens ist aber die Isolierung der reinen Substanz mit einem mehr oder weniger umständlichen Verfahren verbunden. Oft wird das wässerige oder in Wasser gelöste Extrakt mit Metallsalzen, z. B. Bleizucker, gefällt, wobei Extraktivstoffe entfernt werden. Das Filtrat wird dann mit H_2S oder Na_2SO_4 entbleit und zur Krystallisation eingedampft. Andererseits lassen sich viele Glucoside mit Bleiessiglösung fällen; aus den ausgeschiedenen Bleiverbindungen können die Glucoside durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure freigemacht werden.

Besondere Beachtung bei der Darstellung verlangt der Umstand, daß die Glucoside häufig von glucosidspaltenden Enzymen begleitet werden. Um dieser Einwirkung vorzubeugen, kann man entweder das Extrahieren mit starkem Alkohol vornehmen, wobei nur das Glucosid in Lösung geht, oder das Ferment vernichten durch Ausziehen mit einem vorher erhitzten Lösungsmittel.

Bildung: Den ersten Versuch zu einer Glucosidsynthese machte Schützenberger, indem er Triacetylglucose mit Saligeninnatrium oder Saligeninblei erhitzte. Er erhielt eine amorphe Verbindung, die sich durch verdünnte Schwefelsäure in Glucose und Saliretin spalten ließ, ohne mit Salicin identisch zu sein [1]).

Später ermittelte Michael [2]) eine Methode, die auf der Wechselwirkung zwischen den Alkalisalzen der Phenole und Acetochlorglucose beruht; auf diese Weise gelang ihm die Synthese von Helicin, das dem natürlichen Glucosid Salicin sehr nahe steht, und von Methylarbutin. Diese Methode ist von Fischer und Armstrong [3]) und von Königs und Knorr [4]) modifiziert worden, wobei auch Acetobrom- und Acetonitroglucose zur Anwendung gekommen sind. Die Glucoside des Amylenhydrates, Menthols und Borneols lassen sich derart darstellen, daß man Acetohalogenglucose bei Gegenwart von Silbercarbonat auf Alkohol zur Einwirkung bringt [5]). Man erhält immer als Zwischenprodukt das Tetraacetylderivat des betreffenden Glucosides, und dieses wird dann verseift.

---

[1]) Schützenberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 95 [1871].

[2]) Michael, Amer. Chem. Journ. **1**, 309 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2097 [1881].

[3]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2885 [1901].

[4]) Königs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 957 [1901].

[5]) Fischer u. Raske, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1465 [1909].

Ein sehr allgemeines Verfahren zur Darstellung von künstlichen Glucosiden hat Fischer[1]) aufgefunden. Nach der zuerst beschriebenen Methode leitet man in eine Auflösung von Glucose in Methylalkohol unter Abkühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein. Das Gemisch verliert bald die Fähigkeit, Fehlingsche Lösung zu reduzieren, und man erhält Methylglucosid. Fischer hat nachher seine Methode bedeutend verbessert, indem er an Stelle von starker nur sehr verdünnte Salzsäure anwendete und die Reaktion durch längeres Erwärmen unterstützte[2]). Er löste darum Glucose in der 5fachen Menge Methylalkohol, der 0,25% HCl enthielt und erhitzte die Mischung 50 Stunden auf 100°.

Aus Aldehydglucosiden haben Tiemann und Kees[3]) durch Kondensation mit Acetaldehyd in schwach alkalischer Lösung kohlenstoffreichere Glucoside aufgebaut; sie erhielten auf diese Weise aus dem Helicin das o-Cumaraldehydglucosid.

Physiologische Eigenschaften: Die Glucoside sind meistens bitterschmeckende Stoffe, und viele unter ihnen üben auf den Organismus eine spezifische Wirkung aus. Einige sind starke Gifte, z. B. die Digitalisglucoside und Strophanthin, andere wirken purgierend wie die Glucoside der Convolvulaceen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Glucoside sind feste Körper, die oft krystallinisch erhalten werden können; einige sind jedoch amorph und harzähnlich. Sie sind in bezug auf Löslichkeit sehr verschieden. Die meisten sind in Wasser und Alkohol löslich, in Äther und Benzol unlöslich; es gibt aber solche, die nicht von Wasser, wohl aber von Äther aufgenommen werden. Als Zuckerverbindungen sind die Glucoside natürlich optisch aktiv, und zwar sind die meisten, die untersucht sind, linksdrehend.

Chemischen Agenzien gegenüber verhalten sich die Glucoside sehr unterschiedlich. Die Einwirkung von Oxydationsmitteln, Reduktionsmitteln usw. hängt von der Natur der Aglykone ab und wird daher bei den verschiedenen Glucosiden behandelt.

Die wichtigste und allein charakteristische Reaktion der Glucoside ist ihre Spaltung in Zucker und eine oder mehrere andere Verbindungen. Diese Spaltung kann durch sehr verschiedene Einflüsse bewirkt werden. Einige zerfallen schon beim Kochen mit Wasser, besonders unter Druck; die meisten müssen jedoch mit verdünnten Säuren, Schwefelsäure oder Salzsäure (zuweilen in alkoholischer Lösung) erhitzt werden. Durch Kochen mit verdünnten Alkalien kann auch bisweilen Spaltung hervorgerufen werden.

Verhalten der Glucoside zu Enzymen: Wie E. Fischer gefunden hat, existieren zwei Reihen von Glucosiden, welche sich durch ihr Verhalten gewissen enzymhaltigen Extrakten gegenüber unterscheiden. Während die der einen Reihe angehörenden Körper durch Bierhefe sowie durch den in geeigneter Weise gewonnenen Extrakt derselben gespalten werden, bleiben die Glucoside der anderen Reihe in Gegenwart der Bierhefenenzyme unangegriffen[4]). Andererseits sind die Enzyme der süßen und bitteren Mandeln den Gliedern der ersten Reihe gegenüber unwirksam, vermögen aber diejenigen der zweiten Reihe zu spalten. Dabei scheint dasselbe Enzym sowohl die Alkoholglucoside als die derselben Reihe angehörenden Glucosidoglucosen zu spalten.

Man bezeichnet nach E. Fischer die durch Bierhefenenzyme spaltbaren Glucoside als α-Glucoside, während man die durch Mandelenzyme spaltbaren Glucoside der β-Reihe z zählt. Als typischer Vertreter der α-Reihe ist einerseits das α-Methylglucosid zu nennen, andererseits die Maltose, während, soweit bekannt, fast alle natürlichen Glucoside der β-Reihe angehören. Fischer hat indessen nicht versäumt, darauf aufmerksam zu machen, daß die Grundlage dieser Betrachtungsweise nicht ganz zuverlässig ist, solange man keine reinen Enzyme hat und mit so komplizierten Gemengen wie Emulsin oder Hefeauszug arbeiten muß.

Tatsächlich haftet der Einteilung in α- und β-Glucoside eine gewisse Unsicherheit an, solange hierfür das Verhalten gegen gewisse Enzymgemische allein maßgebend ist. Nun hat E. F. Armstrong[5]) gezeigt, daß einerseits aus α-Methylglucosid und aus Maltose bei der Enzymspaltung diejenige Form der Glucose entsteht, welche die höchste spezifische Drehung

---

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2400 [1893]. — Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2478 [1894].

[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1145 [1895].

[3]) Tiemann u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1955, 3481 [1885].

[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2985 [1894]; **28**, 1145 [1895]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 60 [1898].

[5]) Armstrong, Journ. Chem. Soc. **83**, 1305 [1904].

besitzt und welche Tanret als α-Glucose bezeichnet hat. Andererseits wird, wie C. S. Hudson und Paine[1]) durch eine gründliche Untersuchung festgestellt haben, aus Salicin durch Emulsin diejenige Form der Glucose abgespalten, welche durch die spezifische Drehung $[\alpha]_D = 20°$ charakterisiert ist und den Namen β-Glucose erhalten hat. Wenn es sich herausstellen würde, daß allgemein α-Glucose aus α-Glucosiden und β-Glucose aus β-Glucosiden entsteht, so würde ein solches Kriterium für die Zugehörigkeit eines Glucosides zur α- oder β-Reihe der gegenwärtigen Einteilung eine viel größere Festigkeit verleihen.

Daß das als Emulsin bezeichnete Präparat aus Mandeln, welches viele natürliche Glucoside spaltet, tatsächlich ein Gemisch aus wenigstens 3 Enzymen ist, geht aus Untersuchungen von H. E. und E. F. Armstrong und Horton[2]), sowie von Caldwell und Courtauld[3]) hervor. Diese Forscher nehmen im Emulsin folgende Bestandteile an:

1. Ein Enzym, welches β-Glucoside spaltet, β-Glucosidase.
2. Ein Enzym, welches Milchzucker spaltet, eine Lactase.
3. Amygdalase.

Andererseits glauben Henry und Auld[4]) gefunden zu haben, daß „Emulsin" auch in Hefe vorkommt, was nunmehr dahin zu präzisieren wäre, daß derjenige Bestandteil des Emulsins, welcher die Spaltung von Mandelsäurenitrilglucosid bewirkt, auch in der Bierhefe enthalten ist.

Während Mandelemulsin nicht nur β-Glucoside spaltet, sondern auch β-Galaktoside, wird aus Aspergillus niger ein biologisch reineres Präparat gewonnen, welches nur β-Glucoside, dagegen nicht β-Galaktosid bzw. Milchzucker spalten soll.

Eine β-Glucosidase, also ein Enzym, welches allgemein β-Glucoside spaltet, scheint im Pflanzenreich sehr verbreitet zu sein und auch in tierischen Organen nicht selten vorzukommen.

So z. B. findet man in der Literatur Angaben über das Vorkommen von „Emulsin" in den Extrakten zahlreicher Phanerogamen, wie Monotropa, Polygala[5]), Malus communis, Hedera helix[6]) u. a. Auch Guignard hat Emulsin in zahlreichen Pflanzen nachgewiesen. Sehr oft hat man glucosidspaltende Enzyme in Kryptogamen gefunden. Außer Aspergillus niger[7]) enthält Penicillium glaucum[8]) Emulsin, ferner nach Bourquelot die holzbewohnenden Polyporusarten und zahlreiche Bakterien. Neuerdings hat Twort[9]) 44 Bakterienarten geprüft und mit 27 davon Glucosidspaltung erzielt, nachdem es schon früher Fermi und Montesano[10]) gelungen war, Emulsin in Bakterien aufzufinden. Den Nachweis von glucosidspaltenden Enzymen in tierischen Organen verdankt man besonders Gérard, Bierry und Giaja, sowie Kobert und Fischer.

Außer der β-Glucosidase ist noch eine Anzahl spezieller glucosidspaltender Enzyme beschrieben worden. Unter denjenigen spezifischen Enzymen, welche die in diesem Kapitel behandelten Glucoside spalten, sind die in nebenstehender Tabelle angeführten zu nennen.

Schließlich ist hier noch der enzymatischen Synthesen von Glucosiden zu gedenken.

Bald, nachdem Croft Hill die erste enzymatische Synthese durchgeführt hatte, zeigte Emmerling[11]), daß das Amygdalin aus Mandelsäurenitrilglucosid und Glucose durch Vermittlung von Hefenenzymen aufgebaut werden kann. Allerdings treten bei dieser Reaktion 2 Mol. Glucose in Verbindung, so daß es sich hier mehr um die Bildung eines Disaccharides handelt. Die enzymatische Verkettung eines Aglucons mit Glucose hat später Visser[12]) durchgeführt, welchem die Synthese von Salicin aus Saligenin und Glucose mit Hilfe von Emulsin gelang.

---

[1]) Hudson u. Paine, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1242 [1909].
[2]) Armstrong u. Horton, Proc. Roy. Soc. **80**, 321 [1908].
[3]) Caldwell u. Courtauld, Proc. Roy. Soc. **79**, 350 [1907].
[4]) Henry u. Auld, Proc. Roy. Soc. **76**, 568 [1905].
[5]) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **30**, 433 [1904].
[6]) Hérissey, Recherches sur l'Emulsine. Thèse Paris 1899.
[7]) Bourquelot, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **45**, 653, 804 [1893].
[8]) Gérard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **45**, 651 [1893].
[9]) Twort, Proc. Roy. Soc. **79**, 329 [1907].
[10]) Fermi u. Montesano, Centralbl. f. Bakt. I. Abt. **15**, 1 [1894].
[11]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3810 [1901].
[12]) Visser, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 257 [1905].

Enzym	Substrat	Spaltprodukte		Vorkommen	Autor
Gaultherase oder Betulase	Gaultherin	Salicylsäure-methylester	Glucose	Gaultheria procumbens Betula lenta, Polygalaarten, Azalea-arten, Spiraea ulmaria, Monotropa hypopitys	Bourquelot[1])
Salicinase	Salicin	Saligenin	,,	Salix- und Populus-arten	Sigmund[2])
Arbutinase	Arbutin	Hydrochinon	,,	Calluna vulgaris	
Gease	Geïn	Eugenol	,,	Geum urbanum u. rivale	Bourquelot und Hérissey[3])
Rhamnase	Xantho-rhamnin	Rhamnetin	Rhamninose	Rhamnus infectoria	G. u. Ch. Tanret[4])
Myrosin	Sinigrin	Allylsenföl, $KHSO_4$	Glucose	Coniferen, Manihot-arten	Bussy, Guignard[5])
Lotase	Lotusin	Lotoflavin, Blausäure	,,	Lotus arabicus	Dunstan u. Henry[6])

Einteilung.

Große Gruppen von Glucosiden sind in anderen Abschnitten behandelt und deswegen hier nicht aufgenommen. Diese Gruppen sind Cerebroside, glucosidische Gerbstoffe und Saponine. Ferner sind hier ausgeschieden worden alle diejenigen Stoffe, welche in H. Rupes Monographie „Chemie der natürlichen Farbstoffe" stehen, und ferner die Antocyane, deren Bearbeitung Prof. Willstätter übernommen hat.

Für die hier behandelten Glucoside ist folgende Einteilung getroffen worden:

Stickstofffreie Glucoside.
- A. Künstliche
- B. Natürliche
  - I. Glucose-Glucoside (Glucoside, die sicher oder wahrscheinlich nur Glucose enthalten).
    - a) Aglykon mit bekannter Konstitution.
    - b) Aglykon mit nicht bekannter Konstitution.
  - II. Rhamnoside, Rhodeoside. usw. (Glucoside, die nicht Glucose oder neben Glucose auch andere Zuckerarten enthalten).
  - Anhang: Glycyrrhizinsäure.

Stickstoffhaltige Glucoside.

Verzeichnis von Pflanzen, in denen die Anwesenheit von nicht näher untersuchten Glucosiden konstatiert oder wahrscheinlich gemacht ist.

Die Digitalisglucoside sind zu den Glucose-Glucosiden gerechnet, obwohl einige nicht Glucose enthalten.

Die weitere Einteilung ist bei den künstlichen Glucosiden in erster Stelle in Hinsicht auf die Kohlehydrate, dann nach den Aglykonen, bei den natürlichen mit bekannter Konstitution nach den Aglykonen durchgeführt; Glucose-Glucoside mit nicht bekannter Konstitution sind in Buchstabenfolge aufgenommen.

---

[1]) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. **3**, 577 [1896].
[2]) Sigmund, Monatshefte f. Chemie **30**, 77 [1909]; Sitzungsber. d. Wiener Akad. **117**, I. 1213 [1908].
[3]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 870 [1905].
[4]) G. u. Ch. Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 1065 [1899].
[5]) Bussy u. Guignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 249, 920 [1890].
[6]) Dunstan u. Henry, Proc. Roy. Soc. Ser. B **67**, 224 [1901]; **68**, 374 [1901].

Stickstofffreie Glucoside.

A. Künstliche Glucoside.

Arabinoside.

α-Methylarabinosid.

$C_6H_{12}O_5$.

$$
\begin{array}{l}
CH \cdot O \cdot CH_3 \\
HOCH \\
HCOH \qquad\quad > O \\
HC \\
CH_2OH
\end{array}
$$

Bildung: Durch Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf Arabinose[1]). Man löst einen Teil Arabinose in 4 T. wasserfreiem Methylalkohol, der 0,25% Salzsäure enthält, erhitzt die Lösung 50 Stunden und dampft zur Krystallisation ein[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Erweicht gegen 165° und schmilzt bei 169—171°. In wässeriger Lösung ist für C = 10 $[\alpha]_D^{20°} = +245,7°$ [3]). Ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer und in Äther fast gar nicht löslich. Wird von verdünnten Säuren leicht, von Invertin und Emulsin nicht hydrolysiert[4]).

Derivat:

Trimethyl-α-methylarabinosid.[3])

$C_5H_6(OCH_3)_4O$.

Bildung: Durch wiederholte Methylierung von α-Methylarabinosid mit CH_3J und Silberoxyd.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzp. 43—45°. Siedep. unter 14 mm Druck 124—124,5°. In Wasser ist $[\alpha]_D^{20°} = +250,78°$ (p = 9,897); in Methylalkohol $[\alpha]_D^{20°} = +223,08°$ (p = 12,134). Wird beim Kochen mit verdünnter HCl in Trimethylarabinose hydrolysiert.

β-Methylarabinosid.[3])

$C_6H_{12}O_5$.

Bildung: Wird aus der methylalkoholischen Mutterlauge des α-Methylarabinosids mit Äther gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schöne Prismen aus Essigester. Schmelzp. 115—117°. In Wasser ist für c = 8,1575 $[\alpha]_D^{20} = +73,24°$.

Äthylarabinosid.[1])

$C_7H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_5H_9O_4$.

Bildung: Durch Einwirkung von äthylalkoholischer Salzsäure auf Arabinose.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln oder Blättchen. Schmelzp. 132—135°. Ist unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, wenig in Essigester und fast nicht in Äther. Schmeckt süß. Invertin und Emulsin hydrolysieren nicht[4]).

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2400 [1893].
[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1156 [1895].
[3]) Purdie u. Rose, Journ. Chem. Soc. **89**, 1204 [1906].
[4]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2985 [1894].

Gluconsäurearabinosid.[1])

Aus einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Arabinose in Gluconsäure. — Sirup.

Benzylarabinosid.[2])

$C_{12}H_{16}O_5$.

$$\text{H H; H}\langle\;\rangle\cdot CH_2\cdot O\cdot C_5H_9O_4\text{; H H}$$

Bildung: Aus einer mit Salzsäuregas gesättigten Mischung von Arabinose und Benzylalkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Blättchen oder Nadeln. Schmelzp. 169—170°. Die 1 proz. wässerige Lösung zeigt $[\alpha]_D^{20} = +215,2°$. In der Wärme leicht löslich in Wasser und Alkohol, in der Kälte dagegen wenig. Schmeckt bitter. Verdünnte Säuren hydrolysieren leicht, dagegen nicht Hefe und Emulsin.

Arabinose-Resorcin.[3])

$C_{11}H_{14}O_6$.

Bildung: Aus Arabinose und Resorcin in wässeriger Lösung, die mit Salzsäuregas gesättigt ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast farbloses, lockeres Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigester. Schmeckt fade. Zersetzt sich gegen 275° unter Verkohlung. Die verdünnte wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Farbe, mit Bromwasser ein unlösliches Bromderivat und mit Diazobenzolsulfosäure einen roten Farbstoff. Die alkalische Lösung gibt mit Fehlingscher Lösung eine starke fuchsinähnliche Färbung. Durch Schmelzen mit Kali wird Resorcin gebildet. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetylderivat als farbloses Pulver. Wird von verdünnten Säuren nur teilweise hydrolysiert.

Arabinose-Brenzcatechin.[3])

Aus einer mit Salzsäure gesättigten, wässerigen Lösung von Arabinose und Brenzcatechin. Graues, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in abs. Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Farbe.

Arabinose-Phloroglucin.[4])

$C_{11}H_{12}O_6$.

Aus Arabinose und Phloroglucin in wässeriger Lösung, die mit Salzsäuregas gesättigt ist. Bleiglättefarbiges Pulver. Wird beim Behandeln mit Salzsäure purpurrot.

Arabinose-Pyrogallol.[5])

$C_{11}H_{14}O_7$.

Bildung: Aus Arabinose und Pyrogallol in wässeriger Lösung, die mit Salzsäuregas gesättigt ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses, lockeres Pulver. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 240°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Eisessig, fast gar nicht in Alkohol, Äther, Benzol und Essigäther. Gibt mit Eisenvitriol eine blaue Farbe.

---

1) Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2482 [1894].
2) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2400 [1893].
3) Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1355 [1894].
4) Councler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 27 [1895].
5) Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1361 [1894].

Xyloside.

β-Methylxylosid.[1])

$C_6H_{12}O_5$.

```
   CH · O · CH3
  HCOH
 HOCH        — O
  HC
   CH2OH
```

Bildung: Man erwärmt Xylose in abs. Methylalkohol, der 0,25% gasförmige Salzsäure enthält, 40 Stunden auf 100°, neutralisiert mit Silbercarbonat, verdampft zum Sirup, löst in Essigester und läßt zur Krystallisation stehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln oder dreieckige Krystalle. Schmelzp. 155—156°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, löst sich in 20 T. heißen Acetons und in 100 T. Essigester. Schmeckt süß. In 9 proz. wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = -65,9°$. Wird nicht von Emulsin oder Hefeinfus hydrolysiert.

α-Methylxylosid.[1])

$C_6H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_5H_9O_4$.

Bildung: Krystallisiert beim Stehen der essigätherischen Mutterlauge der β-Verbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, büschelförmig vereinigte Nadeln oder Platten des monoklinen Systems. Achsenverhältnis 1,7887 : 1 : 1,9144. ac = 61° 40′ 54″[2]). Schmelzp. 90—92°. Die wässerige Lösung zeigt für C = 9,3 $[\alpha]_D^{20} = -153,2°$. Recht leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, löst sich in 33 T. heißem Essigester. Wird nicht von Hefeinfus oder Emulsin hydrolysiert.

Xylose-Resorcin.[3])

Aus Xylose und Resorcin in mit Salzsäuregas gesättigter, wässeriger Lösung.

Xylose-Phloroglucin.[4])

$C_{11}H_{12}O_6$.

Bildung: Aus Xylose und Phloroglucin in wässeriger Lösung, die unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche, amorphe Masse. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von Alkalien gerötet. Beim Kochen mit konz. Salzsäure erhält man eine kirschrote Färbung, dann einen purpurroten Niederschlag, $C_{11}H_{10}O_5$; nach achtstündigem Kochen bildet sich ein zweites Anhydrid $C_{22}H_{18}O_9$ als dunkelbraunes Pulver.

Äthylrhodeosid.[5])

$C_8H_{16}O_5$.

Bildung: Eine konz. wässerige Lösung von Rhodeose wird unter Kühlung und Schütteln mit alkoholischer Salzsäure versetzt und die Mischung 24 Stunden stehen gelassen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dicke, gelbliche Flüssigkeit. Verkohlt schon wenig über 100°. Die wässerige Lösung zeigt etwa $[\alpha]_D = +30°$.

---

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1145 [1895].
[2]) Reuter, Chem. Centralbl. **1899**, II, 179.
[3]) Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1359 [1894].
[4]) Councler, Chem.-Ztg. **18**, 1617 [1894].
[5]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **24**, 254 [1900].

Äthylchinovosid.

$C_8H_{16}O_5$.

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5$$

(O-Brücke zwischen CH und CH)

Bildung: Aus einer Lösung von Chinovose in alkoholischer Salzsäure[1]). — Wurde bei der Zerlegung des Chinovins in alkoholischer Lösung mittels Salzsäure zuerst erhalten[2]) und als ein Zucker, Chinovit[3])[4]) angesehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, hygroskopische Masse. Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt bei 300°. $[\alpha]_D = +78,1°$. Löslich in abs. Äther. Schmeckt anfangs süßlich, dann stark bitter. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Chinovose und Alkohol gespalten.

Triacetyläthylchinovosid.[4])

$C_8H_{13}(C_2H_3O)_3O_5$.

Bildung: Beim Erhitzen von Äthylchinovosid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 160°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nädelchen (aus Petroleumäther). Schmelzp. 46—47°. Siedep. 303°. Leicht löslich in Äther und Petroleumäther, unlöslich in Wasser. Geschmacklos. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Äthylchinovosid verseift.

Phenylcarbaminsäureäthylchinovosid.[5])

$C_8H_{13}O_2(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_3$.

Durch Erhitzen einer Mischung von Phenylcyanat und Äthylchinovosid. Farblose Flocken. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Rhamnoside.

Methyl-rhamnosid.

$C_7H_{14}O_5$.

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH(CHOH)_2 \cdot CH \cdot OCH_3$$

(O-Brücke zwischen CH und CH)

Bildung: Erwärmt man einen Teil wasserfreier Rhamnose mit 5 T. Methylalkohol, der 0,25% HCl-Gas enthält, 40 Stunden auf 100°, behandelt mit Silbercarbonat und Knochenkohle, dampft ein, löst den Sirup in 5 Vol. Essigester und läßt 12 Stunden stehen, so scheidet sich Methyl-Rhamnosid aus[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, farblose, bitterschmeckende Krystalle. Schmelzp. 108—109°. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und besitzen das Achsenverhältnis 0,6206 : 1 : 0,5637; negativ doppelbrechend[7]). Methyl-Rhamnosid ist in kleinen Mengen unzersetzt destillierbar; zeigt für c = 9,1 die Drehung $[\alpha]_D^{20} = -62,5$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Durch verdünnte Säuren wird es leicht hydrolysiert; jedoch nicht durch Emulsin oder Hefeenzyme[8]).

---

[1]) Fischer u. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2415 [1893].
[2]) Hlasiwetz u. Gilm, Annalen d. Chemie **111**, 188 [1859].
[3]) Oudemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2770 [1883]. — Liebermann u. Giesel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 934 [1883].
[4]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 872 [1884].
[5]) Tesmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 971, 2606 [1885].
[6]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1158 [1895].
[7]) Reuter, Neues Jahrbuch f. Mineralogie **1899**, I, 155.
[8]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2985 [1894]. — Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 60 [1898—99).

Dimethyl-α-methyl-rhamnosid.

Bildung: Man kondensiert Dimethylrhamnose mit Methylalkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Petroleumäther. Schmelzp. 53—56°. $[\alpha]_D$ in Alkohol = —95°[1]).

Trimethyl-methyl-rhamnosid.

$C_6H_8O(OCH_3)_4$.

Bildung: Durch wiederholte Methylierung von Methylrhamnosid mit 3 Mol. Ag_2O und 6 Mol. CH_3J.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit. $Siedep._{11}$ = 112°. Schmeckt süßlich-bitter; löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Spez. Gew. 1,0724 bei 20°. Für die reine Substanz ist $[\alpha]_D^{20}$ = — 62,18°; in Wasser ist $[\alpha]_D^{20}$ = — 15,54° (p = 10,6651); in Alkohol = —54,54° (p = 13,6455). Liefert mit 8 proz. wässeriger HCl bei 100° Trimethylrhamnose[1]).

Dimethylaceton-rhamnosid.

$C_9H_{14}O_3(OCH_3)_2$.

Bildung: Aus 1 Mol. Acetonrhamnosid, 4 Mol. CH_3J und 2 Mol. Ag_2O, durch mehrfache Methylierung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. $Siedep._{22}$ = 121—124°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Spez. Gew. 1,0795 bei 20°. Für die reine Substanz ist $[\alpha]_D^{20}$ = — 33,43°, in Aceton = — 35,32° (p = 12,4781); in Methylalkohol = —31,10° (p = 11,0260). Beim Erhitzen mit 3 proz. wässeriger HCl entsteht Dimethylrhamnose[1]).

Äthylrhamnose.

$C_8H_{16}O_5$.

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot \underbrace{CH(CHOH)_2 \cdot CH}_{O} \cdot OC_2H_5$$

Bildung: Rhamnose wird mit der gleichen Menge abs. Alkohols versetzt und dann unter Abkühlen mit der 6fachen Menge gesättigter alkoholischer HCl gemischt, nach 12 Stunden in 2—3 T. Eiswasser eingegossen, mit Natronlauge übersättigt, nach einer Stunde genau mit HCl neutralisiert und im Vakuum zum Sirup konzentriert. Dieser wird mit kaltem abs. Alkohol ausgelaugt, das Filtrat eingedickt, die absolut alkoholische Lösung des Rückstandes wird mit trocknem Äther versetzt und das Filtrat verdunstet[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zäher, bitterschmeckender Sirup. Völlig löslich in abs. Äther und Alkohol. Ist hygroskopisch. Läßt sich bei einem Druck von 12 bis 15 mm unzersetzt destillieren. Durch Fehlingsche Lösung wird er nicht reduziert[2]). Die alkoholische Lösung dreht die Polarisationsebene nach links[3]).

Wird durch verdünnte Mineralsäuren leicht in Äthylalkohol und Rhamnose gespalten[2]). Emulsin und Hefeauszug sind ohne Einwirkung[4]).

1) Purdie u. Young, Proc. Chem. Soc. **22**, 201 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 1194 [1906].
2) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2409 [1893].
3) Sale, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 595 [1894].
4) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2985 [1894].

Glucose-Glucoside.

α-Methyl-d-glucosid.

$C_7H_{14}O_6$.

```
CH3 · O · CH
          HCOH
         HOCH          O
          HC
          HCOH
          H2COH
```

Bildung: Man löst 1 T. wasserfreier d-Glucose in 4 T. heißen abs. Methylalkohols, der 0.25% Salzsäure enthält, erhitzt die Lösung 50 Stunden lang auf 100° und dampft ein[1]). — Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von d-Glucose[2]). — An Stelle der Glucose kann man auch Stärke verwenden, die durch Kochen mit Methylalkohol, der 1% Salzsäure enthält, fast vollkommen gelöst wird[1]).

Physiologische Eigenschaften: Die tierischen Sekrete zeigen keine Enzymwirkung[3]), und von Pilzen spalten nur Mucor mucedo und M. alternans[4]). Hydrolyse rufen so gut wie alle Hefen hervor[5]), unwirksam sind dagegen Emulsin, Myrosin[6]) und die Glucase des Schizosaccharomyces octosporus und Sch. Marxianus[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, doppeltbrechende, rhombische Krystalle. Achsenverhältnis a : b : c = 0,767 : 1 : 0,360[8]). Schmelzp. 165—166°. Ist unter 0,2 mm Druck bei 200° unzersetzt destillierbar[9]). In wässeriger Lösung ist für C = 8 $[\alpha]_D^{20} = +157,5°$, für c = 1 $[\alpha]_D^{20} = +158,2°$. Löst sich in 1,58 T. Wasser, in 200 T. Alkohol von 100%, in 62,5 T. von 90% und in 13,69 T. von 80%; fast unlöslich in Äther. Schmeckt süß. Molekulare Verbrennungswärme 846,7 Cal. für konstantes Volum, Bildungswärme 296,5 Cal.[10]). Gibt keine Aldehydreaktion. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren hydrolysiert. In $^1/_2$ n-Salzsäure ist die Geschwindigkeitskonstante $k_{74,1°} = 0,0100$[11]).

Derivate:

α-Methylglucosid-tetranitrat.[12])

$C_7H_{10}(NO_2)_4O_6$.

Bildung: Man löst α-Methylglucosid in kalter Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und versetzt die gekühlte Lösung tropfenweise mit konz. Schwefelsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende, quadratische Tafeln. Schmelzp. 49—50°. $[\alpha]_D^{20} = 140°$ in 6,2 proz. alkoholischer Lösung. Zersetzt sich rasch bei 135°.

---

1) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1151 [1895].
2) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2400 [1893].
3) Fischer u. Niebel, Chem. Centralbl. **1896**, I, 499.
4) Pottevin, Biochem. Centralbl. **1**, 442 [1903].
5) Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031. — Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2985 [1894]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1433 [1895]. — Lindner, Chem. Centralbl. **1901**, I, 56, 404. — Kalanthar, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 88 [1898].
6) Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2985 [1894].
7) Fischer u. Lindner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 958 [1895].
8) Tietze, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1080.
9) Fischer u. Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2162 [1902].
10) Fischer u. Loeben, Chem. Centralbl. **1901**, I, 895.
11) Armstrong, Proc. Roy. Soc. **74**, 190 [1904].
12) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 80 [1898].

Tetracetyl-α-methylglucosid.

$C_7H_{10}(C_2H_3O)_4O_6$.

Bildung: Durch Schütteln einer methylalkoholischen Lösung von α-Acetochlorglucose mit Silbercarbonat[1]). — Durch Erhitzen von α-Methylglucosid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Prismen. Schmelzp. 100 bis 101°. Die Lösung in Benzol zeigt für 0,8092 g Substanz in 14,2 g Benzol $[\alpha]_D^{20°} = +175°35'$; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D^{20°} = 137°17'$[3]). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 30 T. heißen Wassers, löslich in abs. Alkohol und in Benzol. Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol. Wird durch Kochen mit Barythydrat zu α-Methylglucosid verseift.

Triacetyl-α-methylglucosid-bromhydrin.[4])

$C_7H_{10}(C_2H_3O)_3BrO_6$.

Bildung: Durch Behandeln von Acetobromglucose in methylalkoholischer Lösung mit Silbercarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester, schwerer in Alkohol und Äther.

Trimethyl-α-methylglucosid.[5])

$C_{10}H_{20}O_6$.

Bildung: Durch allmähliches Versetzen einer methylalkoholischen Lösung von α-Methylglucosid mit Jodmethyl und Silberoxyd.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dicke, farblose Flüssigkeit. Kocht bei 167—170° unter 17 mm Druck, bei 155—157° unter 12 mm Druck. In 5 proz. alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D^{20°} = +126,75°$; für die reine Substanz ist $[\alpha]_D^{30°} = 129,27°$. Reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. Wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Trimethylglucose hydrolysiert.

Tetramethyl-α-methylglucosid.

$$C_{11}H_{22}O_6 = CH_2(OCH_3) \cdot CH(OCH_3) \cdot \overbrace{CH \cdot (CH(OCH_3))_2 \cdot CH}^{O} \cdot OCH_3$$

Bildung: Durch Kochen einer Lösung von Trimethyl-α-Methylglucosid in Methyljodidlösung mit Silberoxyd[5])[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dicke, farblose Flüssigkeit. Siedep. unter 17 mm Druck 144—145°. Spez. Gew. 1,108 bei 20°. $n_D^{20°} = 1,4464$. Für die reine Substanz ist $[\alpha]_D^{20°} = +154,4°$, in 12 proz. methylalkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D^{20°} = +153,9°$, in 10 proz. wässeriger Lösung $[\alpha]_D^{20°} = +147,4°$. Wirkt nicht reduzierend. Wird durch verdünnte Säuren in Tetramethylglucose hydrolysiert.

Monoformal-α-Methylglucosid.[7]) Weißer Sirup.

Benzal-α-methylglucosid.[8])

$C_{14}H_{18}O_6$.

Bildung: Durch Erhitzen einer Lösung von α-Methylglucosid in Benzaldehyd unter Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat bei 145°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 158°. In 0,4 proz. wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D = +85°$. Wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser und in Alkohol.

---

1) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2893 [1901].
2) Koenigs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 970 [1901].
3) Van Charante, Recueil. d. travaux chim. des Pays-Bas **21**, 42 [1902].
4) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 837 [1902].
5) Purdie u. Irvine, Chem. News **86**, 191 [1902]; Proc. Chem. Soc. **19**, 192 [1903].
6) Purdie u. Irvine, Journ. Chem. Soc. **83**, 1021 [1903]; **85**, 1049 [1904]. — Purdie u. Bridgett, Proc. Chem. Soc. **19**, 193 [1903].
7) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Verhandl. Akad. te Amsterdam **1902**, 152.
8) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil. d. travaux chim. des Pays-Bas **25**, 153 [1906].

p-Toluylal-α-methylglucosid. [1])

$C_{15}H_{20}O_6$.

Bildung: Man erhitzt 2 g α-Methylglucosid und 6 g p-Toluylaldehyd mit 2 g wasserfreiem Natriumsulfat während 2 Stunden bei 175°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 178°. $[\alpha]_D$ in methylalkoholischer Lösung $= +83{,}2°$. Leicht löslich in Methylalkohol und Chloroform.

o-Oxybenzal-α-methylglucosid. [1])

$C_{14}H_{18}O_7$.

Bildung: Aus Salicylaldehyd und α-Methylglucosid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat bei 145° in 2 Stunden erhitzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle. Schmelzp. 182°. In 0,4 proz. wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D = +91{,}2°$. Löslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, wenig löslich in Chloroform. Enthält ein Aldehydmolekül.

β-Methylglucosid.

Mol.-Gewicht (mit Krystallwasser) 203.

Zusammensetzung (mit Krystallwasser) 41,38% C, 7,39% H und 51,23% O.

$$C_7H_{14}O_6 + \tfrac{1}{2} H_2O$$

```
  HC · O · CH3
  HCOH      O
 HOCH
  HC /
  HCOH
   CH2OH
```

Bildung: Man behandelt Glucose in methylalkoholischer Lösung mit 28 proz. Salzsäure, neutralisiert, sobald das Reduktionsvermögen verschwunden ist, mit Bleicarbonat, fällt das Bleichlorid mit Silbersulfat und filtriert[2]). — Bei der Darstellung von α-Methylglucosid nach der neueren Vorschrift Fischers scheidet sich β-Methylglucosid aus dessen erster Mutterlauge ab, wenn man sie zum Sirup eindampft und krystallisieren läßt[3]). — Man löst Acetobromglucose in abs. Methylalkohol und läßt 2 Tage stehen[4]). — Aus β-Methylmaltosid durch Spaltung mit Hefeinfus[5]).

Physiologische Eigenschaften: Von tierischen Enzymen hydrolysiert nur, jedoch sehr schwach, das aus dem Dünndarm der Pferde bereitete[6]). Spaltend wirken nur wenige Ober- und keine Unterhefen[7]). Maltoglucose[8]), Lactoglucose und Myrosin[9]) hydrolysieren nicht; leicht und rasch dagegen Emulsin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Blätter (aus Alkohol und Eisessig); quadratische, doppeltbrechende Säulen (aus Wasser) vom Achsenverhältnis a:c = 1:0,804 [10]). Schmelzp. 108—110°. Zeigt (wasserhaltig) für c = 8 $[\alpha]_D^{20} = -31{,}85°$, für c = 1 $[\alpha]_D^{20} = -32{,}25°$. Fast unlöslich in Äther. Löst sich wasserfrei in 1,72 T. Wasser, in 66,7 T. Alkohol von 100%, in 23,8 T. von 90% und in 11,76 T. von 80%. Schmeckt süß. Molekulare Verbrennungswärme 845,2 Cal. bei konstantem Volum, Bildungswärme 298 Cal.[11]). Wird durch konzentrierte methylalkoholische Salzsäure in die α-Verbindung umgelagert. Verdünnte Säuren hydrolysieren die β-Verbindung leichter als die α-Verbindung. In $^1/_2$ n-Salzsäurelösung ist $k_{74,1°} = 0{,}0179$ [12]).

[1]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **25**, 153 [1906].
[2]) Van Ekenstein, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **13**, 183 [1894].
[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1151 [1895].
[4]) Koenigs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 965 [1901].
[5]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2895 [1901].
[6]) Fischer u. Niebel, Chem. Centralbl. **1896**, I, 499.
[7]) Lindner, Chem. Centralbl. **1901**, I, 56, 404.
[8]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2987 [1894].
[9]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3482 [1894].
[10]) Tietze, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1081.
[11]) Fischer u. Loeben, Chem. Centralbl. **1901**, I, 895.
[12]) Armstrong, Proc. Roy. Soc. **74**, 190 [1904].

Derivate:

Tetracetyl-β-methylglucosid.

$C_7H_{10}(C_2H_3O)_4O_6$.

Bildung: Man löst Acetobromglucose in abs. Methylalkohol und schüttelt mit Silbercarbonat[1]). — Man löst Acetonitroglucose in abs. Methylalkohol und erwärmt mit Bariumcarbonat unter häufigem Umschütteln etwa 10 Stunden lang im Wasserbade auf 60°[1]). — Durch Acetylierung von β-Methylglucosid[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombisch-bisphenoidische Tafeln (aus Methylalkohol) vom Achsenverhältnis a : b : c = 0,7634 : 1 : 0,4638. Schmelzp. 104—105°. Die Lösung in Alkohol zeigt $[\alpha]_D^{20}$ = —27°20′, in Benzol $[\alpha]_D^{20}$ = —27°4′. Ist durch Pulvern elektrisch erregbar. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, Essigäther, Eisessig und Chloroform, wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroin. Wird durch Erhitzen mit Alkalien in β-Methylglucosid verseift.

Tetramethyl-β-methylglucosid.

$$C_{11}H_{22}O_6 = CH_2(OCH_3) \cdot CH(OCH_3) \cdot \overbrace{CH \cdot (CH(OCH_3))_2 \cdot CH}^{O} \cdot OCH_3$$

Bildung: Beim Behandeln einer Lösung von Tetramethylglucose in Methyljodid mit Silberoxyd[3]). — Durch Alkylierung von β-Methylglucosid mit Methyljodid und Silberoxyd[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln. Schmelzp. 40—41°. Siedep. 124—127° bei 8 mm. $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = —17,34°, in Alkohol = —17,43°, in Benzol = —16,56°. Durch Erhitzen der mit Salzsäure versetzten Lösungen des Glucosids in Benzol, Äther oder Alkohol geht die β-Verbindung zum Teil in die α-Verbindung über. Wird beim Behandeln mit verdünnten Säuren oder Emulsin in Tetramethylglucose hydrolysiert.

Formal-β-Methylglucosid.[5]) Weiße Krystalle. Schmelzp. 126°. Optisch inaktiv.

Benzal-β-methylglucosid.[6])

$C_{14}H_{18}O_6$.

Bildung: Eine Lösung von β-Methylglucosid in Benzaldehyd wird mit wasserfreiem Natriumsulfat versetzt und 2 Stunden bei 145° erhitzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Schmelzp. 194°. In 1 proz. methylalkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D$ = —75°. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, in Äthyl- und Methylalkohol. Wird nicht durch Emulsin hydrolysiert.

Cuminaldehyd-β-methylglucosid.[7])

$C_{17}H_{24}O_6$.

Bildung: Man erhitzt 4 g β-Methylglucosid in 6 g Cuminaldehyd mit 2 g Natriumsulfat 2 Stunden bei 205°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 124°. α_D = —34,8°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Chloroform.

α-Äthylglucosid.

$C_8H_{16}O_6$.

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot \overbrace{CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH}^{O} \cdot O \cdot C_2H_5$$

Bildung: Aus einer Lösung von d-Glucose in mit Salzsäuregas gesättigtem abs. Alkohol[8]). — Man löst wasserfreie Glucose in abs. Alkohol, der 0,25% Salzsäure enthält, erhitzt die Lösung 72 Stunden, dampft ein und kocht mit Essigäther aus[9]).

---

1) Koenigs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 957 [1901].
2) Moll van Charante, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **21**, 42 [1902].
3) Purdie u. Irvine, Proc. Chem. Soc. **19**, 193 [1903]; Journ. Chem. Soc. **83**, 1035 [1903].
4) Irvine u. Cameron, Journ. Chem. Soc. **87**, 901 [1905].
5) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Verhandl. Akad. te Amsterdam **1902**, 152.
6) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **25**, 157 [1906].
7) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **25**, 160 [1906].
8) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2400 [1893].
9) Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2478 [1894]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1145 [1895].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach doppeltbrechende sphenoidisch-hemiedrische Nadeln vom Achsenverhältnis a : b : c = 0,850 : 1 : 0,594 [1]). Schmelzp. 113—114°. In wässeriger Lösung ist für C = 9 $[\alpha]_D^{20} = +150,6°$. Ist in Wasser, Essigäther und warmem Alkohol sehr leicht, in Äther fast gar nicht löslich. Schmeckt süß. Wird durch verdünnte Mineralsäuren hydrolysiert. Spaltend wirkt auch Invertin, aber nicht Emulsin [2]).

Formal-α-Äthylglucosid. [3]) — Sirup.

β-Äthylglucosid. [4])

$C_8H_{16}O_6$.

Bildung: Bildet sich beim Schütteln von Tetracetyl-β-Äthylglucosid mit Alkali.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup. Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Essigäther. Wird von verdünnten Säuren und Emulsin, aber nicht von Invertin hydrolysiert.

Derivat:

Tetracetyl-β-äthylglucosid. [4])

$C_{16}H_{24}O_{10}$.

Bildung: Eine alkoholische Lösung von β-Acetobromglucose wird entweder mit Silbercarbonat geschüttelt oder mit Bariumcarbonat und etwas Pyridin gekocht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Prismen. Schmelzp. 106—107°. Die Lösung in Benzol zeigt für 1,6948 g Substanz in 14,9978 g Benzol $[\alpha]_D^{16,5} = -27°4'$. Ist leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, wenig in kaltem Wasser und in Ligroin.

Propylglucosid. [5])

$C_9H_{18}O_6$.

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot \overset{\frown O \frown}{CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH} \cdot OC_3H_7$$

Aus einer Lösung von Glucose in Propylalkohol, der mit Salzsäure gesättigt ist. Farblose, harte, amorphe Masse, die sehr hygroskopisch ist.

Isopropylglucosid, Amylglucosid und Allylglucosid erhielt Fischer aus den Lösungen von Glucose in den mit Salzsäure gesättigten Alkoholen [6]).

Amylenhydratglucosid. [7])

$C_{11}H_{22}O_6 + H_2O$.

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ CH_3-C \cdot OC_6H_{11}O_5 + H_2O \\ C_2H_5\diagup \end{matrix}$$

Bildung: Durch Verseifung von Tetracetyl-β-Amylenhydratglucosid mit Bariumhydrat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus (Essigäther). Schmelzp. 126—127° (korr.) für die wasserfreie Verbindung; die krystallwasserhaltende Substanz schmilzt bei 113°. Für 0,3204 g Substanz in 4,3357 g wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = -17,2°$. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich in Essigäther, löst sich in 800 T. Äther, fast unlöslich in Petroleumäther. Schmeckt bitter. Wird durch verdünnte Säuren schnell, durch Emulsin langsam hydrolysiert.

---

1) Tietze, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1081.
2) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2985 [1894].
3) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Verhand. Akademie te Amsterdam **1902**, 152.
4) Koenigs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 971 [1901].
5) Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2478 [1894].
6) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2400 [1893].
7) Fischer u. Raske, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1465 [1909].

Derivat:

Tetracetyl-β-amylenhydratglucosid.[1]

$C_{19}H_{30}O_{10}$.

Bildung: Man löst Acetobromglucose in Amylenhydrat und schüttelt die Lösung mit überschüssigem Silbercarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln. Schmelzp. 122 bis 123° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Essigester und Benzol, schwer in Wasser. Wird von Alkalien verseift.

Glykolglucosid.[2]

Bildung: Man löst 1 T. Glucose in 0,5 T. Wasser, fügt 3 T. Äthylenglykol hinzu und leitet in die gut gekühlte Mischung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Essigester. Schmeckt süß. Wird durch Salzsäure leicht hydrolysiert.

Glyceringlucosid.[3]

Man löst Glucose in Glycerin und sättigt die Lösung unter Kühlung mit Salzsäuregas. — Farbloser, süßer Sirup. In Wasser und Alkohol leicht, in Äther fast gar nicht löslich.

Glykolsäureglucosid.[3]

Bildung: Man schmilzt Glucose mit der doppelten Menge Glykolsäure auf dem Wasserbade zusammen und sättigt unter Kühlung das Gemisch mit gasförmiger Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nach dem Trocknen eine amorphe harte Masse. Reduziert nicht die Fehlingsche Lösung. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und Glykolsäure gespalten.

Milchsäureglucosid.[2]

Bildung: Man löst feingepulverte Glucose in wasserfreier Milchsäure, sättigt die Lösung mit gasförmiger Salzsäure und läßt zwei Tage stehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes lockeres Pulver. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Äther. Schmeckt schwach sauer. Wirkt nicht reduzierend. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und Milchsäure hydrolysiert.

Glycerinsäureglucosid.[3]

Man löst 1 T. Glucose in 3 T. Glycerinsäure und sättigt die Lösung mit Salzsäuregas.

Gluconsäureglucosid.[3]

Bildung: Man löst Glucose in Gluconsäure und sättigt die Lösung wiederholt mit Salzsäuregas bei 40°, bis das Reduktionsvermögen verschwunden ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses, amorphes Pulver. In Wasser leicht, in Alkohol und Äther fast gar nicht löslich. Schmeckt schwach sauer. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren hydrolysiert. Die neutralen Salze sind amorph und in Wasser leicht löslich, die basischen in Wasser unlöslich. — $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$ [3]). Entsteht beim Kochen der Säure in wässeriger Lösung mit Calciumcarbonat. Weiße Masse.

---

[1]) Fischer u. Raske, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1165 [1909].
[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2400 [1893].
[3]) Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2478 [1894].

Benzylglucosid.[1])

$C_{13}H_{18}O_6$.

$$\text{H–C}_6\text{H}_4\text{(H)}_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$$

Bildung: Man übergießt 1 T. Glucose mit 6 T. Benzylalkohol, sättigt die Mischung unter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure und läßt 7 Stunden unter öfterem Schütteln stehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, der teilweise krystallinisch erstarrt. Ist in Wasser und Alkohol leicht, in heißem Essigester ziemlich, in Äther wenig löslich. Schmeckt bitter. Wirkt schwach reduzierend und wird durch Säuren leicht hydrolysiert. Sowohl Hefeinfusion als Emulsin hydrolysieren das Glucosid teilweise, vermutlich weil es ein Gemisch aus der α- und β-Verbindung ist.

β-Phenolglucosid.

$C_{12}H_{16}O_6$.

$$C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$$

Bildung: Äquivalente Mengen von β-Acetochlorglucose[2]) oder β-Acetobromglucose[3]) und Kaliumphenolat werden in abs. Alkohol gelöst, kalt gemischt und 24 Stunden stehen gelassen. Halogenkalium scheidet sich aus, und nach Verdampfen läßt die Lösung eine erstarrende Substanz zurück, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. — Bessere Ausbeute wird erhalten, wenn Tetracetyl-β-Phenolglucosid (s. unten) durch Schütteln mit Barythydrat verseift wird. Man fällt überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, dampft das Filtrat ein und fällt das Bariumacetat mit abs. Alkohol[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 174 bis 175° (korr.). Die wässerige Lösung zeigt für $C = 4$ $[\alpha]_D^{20} = -71{,}0°$. Löst sich leicht in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig. Schmeckt bitter. Wird durch verdünnte Säuren und Emulsin leicht hydrolysiert.

Derivate:

Tetracetyl-β-phenolglucosid.[4])

$C_{20}H_{24}O_{10}$.

Bildung: Man löst 5 g β-Acetochlorglucose in 150 ccm abs. Äther und schüttelt die Lösung 20 Stunden mit 3 g Phenolnatrium, das in 3 Portionen zugesetzt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 127° (korr.). In benzolischer Lösung ist für $C = 9$ $[\alpha]_D^{20} = -29{,}04°$. In kochendem Wasser recht schwer, in kaltem fast unlöslich; in warmem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich; in Aceton, Chloroform und Benzol leichter löslich als in Alkohol. Schmeckt bitter. Wird durch Behandeln mit Alkalien leicht verseift.

Phenolbromglucosid.[5])

$C_{12}H_{15}BrO_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_7O(OH)_3Br$.

Bildung: Man läßt eine Lösung von Kaliumphenolat in abs. Alkohol mit einer Lösung von Acetodibromglucose in Chloroform 14 Tage stehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 165°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Äthylacetat, löslich in Alkohol

---

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2410 [1893]; **27**, 2985 [1894].
[2]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2260 [1879].
[3]) Königs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 964 [1901].
[4]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2885 [1901].
[5]) Mills, Chem. News **88**, 218 [1903].

und etwas löslich in Chloroform. Reduziert Fehlingsche Lösung. Leicht löslich in konz. NaOH und gibt bei vorsichtiger Neutralisierung eine Fällung, die erst nach Kochen mit verdünnten Säuren Fehlingsche Lösung reduziert.

β-o-Kresolglucosid.[1])

$C_{13}H_{18}O_6$.

$\cdot CH_3$
H $\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
H H
H

Bildung: Aus β-Acetochlorglucose, o-Kresol und Kaliumhydroxyd in absolut alkoholischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln. Schmelzp. 163—165°. Leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Äther löslich. Schmeckt bitter. Wird von heißen verdünnten Säuren oder Emulsin in Glucose und o-Kresol hydrolysiert.

β-m-Kresolglucosid.[2])

$C_{13}H_{18}O_6$.

$\cdot CH_3$
H H
H $\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
H

Bildung: Aus β-Acetochlorglucose, m-Kresol und Kaliumhydroxyd in absolut alkoholischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 167,5—168,5°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Wird von verdünnten Säuren hydrolysiert.

β-p-Kresolglucosid.[1])

$C_{13}H_{18}O_6$.

$\cdot CH_3$
H H
H H
$\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$

Bildung: Aus β-Acetochlorglucose, p-Kresol und Kaliumhydroxyd in absolut alkoholischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. Schmelzp. 175—177°. Ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther und Benzol wenig löslich. Wird durch verdünnte Säuren oder Emulsin in Glucose und p-Kresol gespalten.

β-Carvacrolglucosid.[1])

$C_{16}H_{24}O_6 + \frac{1}{2} H_2O$.

$\cdot CH_3$
H $\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
H H $+ \frac{1}{2} H_2O$
CH
CH_3 CH_3

Bildung: Aus Acetochlorglucose, Carvacrol und Kaliumhydroxyd in absolut alkoholischer Lösung.

---

1) Ryan, Journ. Chemical Soc. 75, 1056 [1899].
2) Ryan, Journ. Chem. Soc. 79, 705 [1901].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. Schmelzp. 135°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in kaltem Wasser und in Äther, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Wird durch verdünnte Säuren und Emulsin leicht hydrolysiert.

β-Thymolglucosid.[1])

$C_{16}H_{24}O_6 + H_2O$.

$\cdot CH_3$
H H
H $\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O$
CH
CH_3 CH_3

Bildung: Aus einer absolut alkoholischen Lösung von Acetochlorglucose, Thymol und Natriumhydroxyd.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Blättchen. Schmelzp. 100°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. Wird von verdünnten Säuren oder Emulsin hydrolysiert.

β-α-Naphtholglucosid.[1])

$C_{16}H_{18}O_6 + H_2O$.

H $\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
H H
$+ H_2O$
H H
H H

Bildung: Aus Acetochlorglucose, α-Naphthol und Natriumhydroxyd in absolut alkoholischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konkretionen, die aus mikroskopischen krystallinischen Nadeln bestehen. Zersetzt sich unter der Einwirkung von Wärme. Erweicht bei 90° und schmilzt bei 147°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser. Wird durch Behandeln mit verdünnten Säuren oder Emulsin hydrolysiert.

β-β-Naphtholglucosid.[2])

$C_{16}H_{18}O_6$.

H H
H $\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
H H
H H

Bildung: Beim Erwärmen einer absolut methylalkoholischen Lösung von Acetobromglucose, β-Naphthol und Kalihydrat. — Durch Verseifung der Tetracetylverbindung (siehe unten)[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange Nadeln. Schmelzp. 184—186°. Ist in Alkohol und heißem Wasser leicht, in Aceton und in den übrigen Lösungsmitteln kaum löslich. Wird von Emulsin und verdünnten Säuren leicht hydrolysiert.

---

[1]) Drouin, Bulletin de la Soc. chim. III, **13**, 5 [1895].
[2]) Ryan, Journ. Chem. Soc. **75**, 1055 [1899].

Derivat:

Tetracetyl-β-β-naphtholglucosid.[1]

$C_{24}H_{26}O_{10}$.

H H
H// \\ $O \cdot C_6H_7(CO \cdot CH_3)_4O_5$
H\\ //H
H H

Bildung: Durch Einwirkung von Acetochlorglucose auf β-Naphtholnatrium in absolut ätherischer Lösung. — Beim Acetylieren des β-β-Naphtholglucosids.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, federartig gruppierte Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp. 135—136° (korr.).

Guajacolglucosid.[2]

$C_{13}H_{18}O_7$.

$\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
H $\cdot O \cdot CH_3$
H H
H

Bildung: Aus Acetochlorglucose und Guajacolkalium, in abs. Alkohol gelöst.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine weiße Nadeln. Schmelzp. 157°. Leicht löslich in warmem, weniger in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt bitter. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von Säuren sofort, von verdünnten Alkalien erst nach längerem Kochen zerlegt.

Eugenolglucosid.[2]

$C_{16}H_{22}O_7$.

$\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
H $O \cdot CH_3$
H H
$\cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$

Bildung: Aus Acetochlorglucose und Eugenolkalium in absolut alkoholischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. Schmelzp. 132°. Leicht löslich in heißem abs. Alkohol, weniger in kaltem, unlöslich in Äther und kaltem Benzol. Wird von verdünnten Säuren leicht hydrolysiert.

Glucose-Resorcin.[3]

$C_{12}H_{16}O_7$.

Bildung: 1 Mol. Glucose und 1,5 Mol. Resorcin werden in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach längerem Stehen wird das Glucosid mit abs. Alkohol ausgefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Gibt beim Erwärmen mit Fehlingscher Lösung eine rotviolette Färbung. Ist nicht gärungsfähig[4]). Wird durch verdünnte Salzsäure größtenteils hydrolysiert.

---

1) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2900 [1901].
2) Michael, Amer. Chem. Journ. **6**, 336 [1884/85].
3) Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1355 [1894].
4) Fischer u. Thierfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2031 [1894].

Glucose-Pyrogallol.[1])

$C_{12}H_{16}O_8$.

Aus Glucose und Pyrogallol in wässeriger Lösung, die mit Salzsäuregas gesättigt ist. Pulver. In Wasser nicht, in anderen Lösungsmitteln fast gar nicht löslich.

Glucose-Phloroglucin.[2])

$C_{12}H_{12}O_6$.

Bildung: Aus Glucose und Phloroglucin in wässeriger Lösung, die mit Salzsäuregas gesättigt ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Citronengelbes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, fast nicht in Äther oder Benzol. Die wässerige Lösung wird rot, wenn man sie mit Ammoniak an der Luft stehen läßt.

Glucose-Orcin.[1])

Wird durch Einwirkung von Orcin auf Glucose in stark salzsaurer Lösung erhalten. Grünliche, amorphe Masse. Löslich in Alkohol und Alkalien, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Alkalien ist dunkel; wird aber farblos beim Erwärmen mit Zinkstaub.

β-Mentholglucosid.[3])

$C_{16}H_{30}O_6 + H_2O$.

CH_3
CH
$H_2C\diagup \quad CH_2$
$H_2C \quad \diagup CH \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O$
CH
$CH_3—CH—CH_3$

Bildung: Man schüttelt Tetracetylglucosid (s. unten) in alkoholisch-wässeriger Lösung mit Barythydrat, scheidet die Bariumsalze ab und verdampft die Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Viereckige Blättchen. Schmelzp. 77—79°. Verliert bei 100° das Krystallwasser. In Alkohol zeigt die krystallwasserhaltige Substanz für 0,2051 g in 2,5764 g Lösung $[\alpha]_D^{20} = -91,9°$. Leicht löslich in Alkohol, sukzessive schwerer in Essigäther, Äther, Benzol. In Wasser recht schwer, in Petroläther kaum löslich. Schmeckt sehr bitter. Wird von Emulsin und verdünnten Säuren hydrolysiert.

Derivat:

Tetracetyl-β-mentholglucosid.[3])

$C_{24}H_{38}O_{10}$.

CH_3
CH
$H_2C\diagup \quad CH_2$
$H_2C \quad \diagup CH \cdot O \cdot C_6H_7(CO \cdot CH_3)_4O_5$
CH
$CH_3—CH—CH_3$

Bildung: Man schüttelt eine Lösung von Acetobromglucose und Menthol in trockenem Äther mit Silbercarbonat.

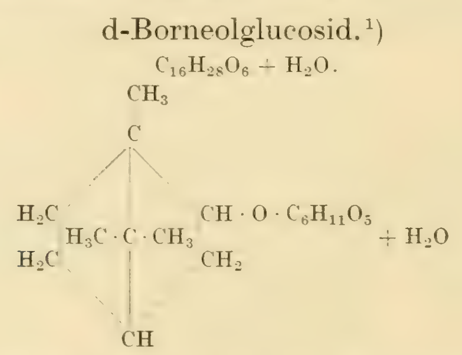
---

1) Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1361 [1894].
2) Councler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 25 [1895].
3) Fischer u. Raske, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1465 [1909].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, farblose Nadeln (aus 50 proz. Alkohol). Schmelzp. 130° (korr.). Leicht löslich in Äther, Essigäther, Aceton, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, sehr schwer in Wasser und fast unlöslich in Petroläther. Wird durch verdünnte Säuren langsam hydrolysiert.

d-Borneolglucosid.[1])

$C_{16}H_{28}O_6 + H_2O$.



Bildung: Durch Verseifung von Tetracetyl-d-borneolglucosid in wässerig-alkoholischer Lösung mit Barythydrat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzp. 134—136°. Die krystallwasserhaltige Verbindung zeigt, in abs. Alkohol gelöst, für 0,2263 g Substanz in 2,6459 g Lösung $[\alpha]_D^{20} = -42,2°$. Löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Schmeckt bitter. Wird durch verdünnte Säuren ziemlich leicht, durch Emulsin schwer hydrolysiert.

Derivat:

Tetracetyl-d-borneolglucosid.[1])

$C_{24}H_{36}O_{10}$.

CH_3

C

H_2C $CH \cdot O \cdot C_6H_7(CO \cdot CH_3)_4O_5$

$H_3C \cdot C \cdot CH_3$

H_2C CH_2

CH

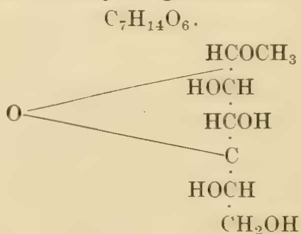
Bildung: Man schüttelt eine Lösung von Acetobromglucose und d-Borneol in abs. Äther mit Silbercarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 119—120° (korr.). Die übrigen Eigenschaften sind denen der Mentholverbindung sehr ähnlich.

l-Glucoside.

α-Methyl-l-glucosid.[2])

$C_7H_{14}O_6$.



[1]) Fischer u. Raske, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1465 [1909].
[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1152 [1895].

Bildung: Aus einer Lösung von l-Glucose in abs. Methylalkohol, der 0,25% Salzsäure enthält.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Derselbe Schmelzpunkt, die gleiche Löslichkeit und dieselbe äußere Form der Krystalle, wie die d-Verbindung. Die wässerige Lösung zeigt für C = 5 $[\alpha]_D^{20} = -156,9°$. Wird von Emulsin und Invertin nicht angegriffen[1]).

β-Methyl-l-glucosid.[2])

$C_7H_{14}O_6$.

Entsteht gleichzeitig mit der α-Verbindung. Farblose, in Aceton lösliche Krystalle. Ist bisher nicht rein dargestellt worden. Wird von Emulsin oder Hefeinfus nicht hydrolysiert[1]).

α-Methyl-d, l-glucosid.[1])

Gleiche Quantitäten d- und l-Verbindung krystallisieren aus heißem Alkohol in feinen Nadeln. Schmelzp. 163—166°. Die wässerige Lösung ist inaktiv.

Mannoside.

α-Methyl-d-mannosid.

$C_7H_{14}O_6$

```
 HC—OCH3
HOCH
 |        O
HOCH
 |
 HC
 HCOH
  |
 CH2OH
```

Bildung: Man löst 50 g sirupförmige d-Mannose in 500 g abs. Methylalkohol, der 0,25% Salzsäure enthält, und erhitzt die Lösung 40—50 Stunden auf 90—100°[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Doppeltbrechende rhombische Krystalle, die sphenoidisch und vom Achsenverhältnis a:b:c = 0,927:1:0,937 sind[4]). Schmelzpunkt 193—194° (korr.). Spez. Gewicht bei 7° = 1,473. Die wässerige Lösung zeigt für C = 1 $[\alpha]_D^{20} = +82,5°$, für C = 8 $[\alpha]_D^{20} = +79,2°$; in Alkohol ist für C = 1 $[\alpha]_D^{20} = 87,5°$. 100 ccm der bei 17° gesättigten Lösungen in Wasser, sowie in Alkohol von 80, 90 und 100% enthalten je 24,6, 7,8, 3,2 und 1,5 g; 100 g Wasser lösen bei 15° 30,7 g des Mannosides. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum 842,9 Cal., Bildungswärme 300,3 Cal.[5]). Wird durch verdünnte Säuren leicht hydrolysiert. Hefenglucase spaltet nicht, Emulsin nur wenig und erst nach langdauernder Einwirkung.

Derivate:

α-Methyl-d-mannosid-tetranitrat.[6])

$C_7H_{10}(O \cdot NO_2)_4O_2$.

Durch Nitrierung von α-Methyl-d-mannosid. Asbestartige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 36°. Die alkoholische Lösung zeigt für C = 2,5 $[\alpha]_D^{20} = +77°$. Bei 50° wenig beständig.

---

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3483 [1894].
[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1152 [1895].
[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1429 [1895]. — Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2927 [1896]. — Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **15**, 223 [1896].
[4]) Tietze, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1081.
[5]) Fischer u. Loeben, Chem. Centralbl. **1901**, I, 895.
[6]) Will u. Lenze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 68 [1898].

Tetramethyl-α-methyl-d-mannosid.[1]

$C_{11}H_{22}O_6$.

$$CH_2(OCH_3) \cdot CH(OCH_3) \cdot \overbrace{CH \cdot (CH(OCH_3))_2 \cdot CH}^{O} \cdot OCH_3$$

Bildung: Durch wiederholte Alkylierung von α-Methylglucosid mit Jodmethyl und Silberoxyd, zweimal in einer Lösung von abs. Methylalkohol und einmal in Jodmethyl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen. Schmelzp. 37—38°. Siedep. 148—150° bei 15 mm. Die wässerige Lösung zeigt für C = 10 $[\alpha]_D^{20} = +42,9°$; in Alkohol ist für C = 8 $[\alpha]_D^{20} = +75,5°$; in Methylalkohol für C = 10 $[\alpha]_D^{20} = 70,5°$. Leicht löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wird leicht von verdünnten Säuren, aber nicht von Emulsin hydrolysiert. Bei der Hydrolyse entsteht Tetramethylmannose, die durch Methylierung ein Tetramethyl-methylmannosid zurückgibt, das wahrscheinlich eine Mischung von der α- und β-Verbindung ist.

Formal-α-methyl-d-mannosid.[2]

Krystallisiert in weißen Nadeln. Schmelzp. 127°. $\alpha_D = +10,5°$.

Äthyl-d-mannosid.[3]

erwähnt Fischer, gibt jedoch keine nähere Beschreibung.

Mannose-Phloroglucin.[4]

$C_{36}H_{38}O_{19}$.

Bildung: Aus d-Mannose und Phloroglucin in wässeriger Lösung, die mit gasförmiger Salzsäure gesättigt ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes Pulver. Löslich in verdünntem Alkohol, schwerer in abs. Alkohol, unlöslich in Äther.

α-Methyl-l-mannosid.[5]

$C_7H_{14}O_6$.

```
      C · OCH3
     /
    /  HCOH
 O <    |
    \  HCOH
     \  |
      CH
      |
    HOCH
      |
      CH2OH
```

Bildung: Aus einer Lösung von l-Mannose in abs. Methylalkohol, der 0,25% Salzsäure enthält.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombische, schwach doppeltbrechende Krystalle vom Achsenverhältnis a : b : c = 0,927 : 1 : 0,938[6]). Die wässerige Lösung zeigt für C = 8 $[\alpha]_D^{20} = -79,4°$. Gleicht in den anderen Eigenschaften der d-Verbindung völlig.

---

[1]) Irvine u. Moodie, Proc. Chem. Soc. **21**, 227 [1905]; Journ. Chem. Soc. **87**, 1462 [1905].
[2]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Verhandl. Akad. te Amsterdam **1902**, 152.
[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2400 [1893].
[4]) Councler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 26 [1895].
[5]) Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2929 [1894].
[6]) Tietze, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1080.

Methyl-d, l-mannosid.[1])

Aus einer Lösung von gleichen Teilen d- und l-Methylmannosid scheiden sich unterhalb 8° die optisch-aktiven Komponenten getrennt voneinander ab; oberhalb 15° aber erhält man dünne Blättchen, die nicht krystallographisch begrenzt, aber doch von den Krystallen der aktiven Körper sicher verschieden sind[2]). Schmelzp. 166,5—167,5° (korr.). Spez. Gew. bei 7° = 1,443.

Galaktoside.

α-Methyl-d-galaktosid.

$C_7H_{14}O_6 + H_2O$.

```
          C—OCH3
        /  |
       /  HCOH
  O        |
      \  HOCH
       \   |
          CH
           |
          HCOH
           |
          CH2OH
```

Bildung: Aus einer Lösung von d-Galaktose in abs. Methylalkohol, der 0,25% Salzsäure enthält[3]).

Physiologische Eigenschaften: Keines der von Fischer und Niebel untersuchten Enzyme tierischen Ursprungs erzeugte Hydrolyse[4]), ebensowenig Hefenenzyme, Invertin, Emulsin und Lactoglucase aus Kefir[5]); ein Enzym aus Aspergillus niger soll jedoch Zerlegung bewirken[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, doppeltbrechende, rhombische Krystalle (aus Wasser) vom Achsenverhältnis a:b:c = 0,623:1:1,742[7]). Sintert bei 105°, schmilzt bei 110°. Das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen auf 85—90° im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Die krystallwasserhaltige Substanz zeigt in wässeriger Lösung für C = 9 $[\alpha]_D^{20} = +179,3°$. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum 839,7 Cal., Bildungswärme 303,5 Cal.[8]). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Wird von heißen verdünnten Säuren leicht hydrolysiert. In $^1/_2$n. Salzsäure ist $k_{74,10} = 0,0542$[9]).

Derivat:

Tetramethyl-α-methylgalaktosid.[10])

$C_{11}H_{22}O_6$.

```
                                   ———————O———————
CH2(OCH3) · CH(OCH3) · CH(CH(OCH3))2 · CH · OCH3
```

Bildung: Man behandelt α-Methylgalaktosid zweimal in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Silberoxyd, dann das so erhaltene Produkt, in Jodmethyl gelöst, mit Silberoxyd.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt bei 11 mm 136—137°; siedet unter gewöhnlichem Druck bei 260—262° und erleidet

---

1) Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2929 [1896].
2) Tietze, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1080.
3) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1154 [1895]. — Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2480 [1894].
4) Fischer u. Niebel, Chem. Centralbl. **1896**, I, 499.
5) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2985, 3482 [1894].
6) Pottevin, Biochem. Centralbl. **1**, 442 [1903].
7) Reuter, Chem. Centralbl. **1899**, II, 179.
8) Fischer u. Loeben, Chem. Centralbl. **1901**, I, 895.
9) Armstrong, Proc. Roy. Soc. **74**, 188 [1904].
10) Irvine u. Cameron, Journ. Chem. Soc. **85**, 1074 [1904].

dann geringe Zersetzung. Die reine Flüssigkeit zeigt $[\alpha]_D^{20} = +105,7°$, in Alkohol für C = 10 $[\alpha]_D^{20} = +109,9°$, in Wasser für C = 10 $[\alpha]_D^{20} = 143,4°$. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Tetramethylgalaktose, die durch Methylierung in ein Gemisch der beiden Tetramethylmethylgalaktoside übergeht.

β-Methylgalaktosid.

$C_7H_{14}O_6$.

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot \overbrace{CH \cdot (CHOH)_2CH}^{O} \cdot OCH_3$$

Bildung: Durch Schütteln einer wässerigen Lösung von Tetracetyl-β-methylgalaktosid (s. unten) mit überschüssigem Barythydrat[1]. — Entsteht auch gleichzeitig mit der α-Verbindung, obgleich in kleinerer Menge[2].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine weiße Nadeln. Schmelzp. 173 bis 176°. In kalt gesättigter Boraxlösung ist für C = 8,5 $[\alpha]_D^{20} = +2,6°$. Die wässerige Lösung zeigt keine deutliche Drehung. Löst sich in 25 T. heißen Alkohols; sehr leicht löslich in Wasser. Wird von Säuren hydrolysiert; in $^1/_2$ n. Salzsäure ist $k_{74,10} = 0,0884$[3]. Hydrolyse ruft auch Emulsin[4], Kefirlactase[5] und ein Enzym von Aspergillus niger[6] hervor.

Derivate:

Tetracetyl-β-methylgalaktosid.

$C_{15}H_{22}O_{10}$.

Bildung: Beim Behandeln von Acetonitrogalaktose[7] bzw. Acetochlorgalaktose[8] in absolut methylalkoholischer Lösung mit Bariumcarbonat bzw. Silbercarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große flache Prismen. Schmelzpunkt 93—94°. Die Lösung in Benzol zeigt für 1 g Substanz in 9 g Benzol $[\alpha]_D^{17} = -25° 28'$. Wird durch Barytwasser verseift.

Tetramethyl-β-methylgalaktosid.[9]

$C_{11}H_{22}O_6$.

$$CH_2(OCH_3) \cdot CH(OCH_3) \cdot \overbrace{CH \cdot (CH(OCH_3))_2 \cdot CH}^{O} \cdot OCH_3$$

Bildung: Durch Methylierung der Tetramethylgalaktose mit Silberoxyd und Jodmethyl oder mit Methylalkohol und Salzsäure erhält man ein Gemisch der beiden Tetramethylmethylgalaktoside.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln (aus Petroleumäther). Schmelzp. 44—45°. Die Lösung in Alkohol zeigt für C = 5 $[\alpha]_D^{20} = -20,9°$, in Wasser für C = 4 $[\alpha]_D^{20} = +30,4°$. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Wird von verdünnten Säuren und Emulsin leicht hydrolysiert.

α-Äthylgalaktosid.[5]

$C_8H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$.

Bildung: Aus einer Lösung von d-Galaktose in abs. Alkohol, der 0,25% Salzsäure enthält.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, farblose Nadeln. Schmelzp. 138—139° (korr.). In wässeriger Lösung ist für C = 9,5 $[\alpha]_D^{20} = +178,75°$. Wird von Bierhefe und Invertin nicht, wohl aber von verdünnten Säuren hydrolysiert.

---

[1] Koenigs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 979 [1901].
[2] Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1155 [1895].
[3] Armstrong, Proc. Roy. Soc. **74**, 188 [1904].
[4] Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1429 [1895].
[5] Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3155 [1902].
[6] Pottevin, Biochem. Centralbl. **1**, 442 [1903].
[7] Koenigs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 979 [1901].
[8] Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2894 [1901].
[9] Irvine u. Cameron, Journ. Chem. Soc. **85**, 1078 [1904].

β-Äthylgalaktosid.[1])

$C_8H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$.

Bildung: Durch Verseifung von Tetracetyl-β-methylgalaktosid mit Bariumhydrat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 153—155°. In wässeriger Lösung ist für C = 10,7 $[\alpha]_D^{20} = -4,0°$. Wird von Emulsin und Kefirlactase hydrolysiert.

Derivat:

Tetracetyl-β-äthylgalaktosid.[1])

$C_{16}H_{24}O_{10}$.

Man behandelt eine Lösung von β-Acetochlorgalaktose in abs. Äthylalkohol mit Silbercarbonat. Schmelzp. 88° (korr.). In 10 proz. Benzollösung ist $[\alpha]_D^{20} = -29,8°$.

Galaktosido-gluconsäure.[2])

$C_{12}H_{22}O_{12}$.

Aus der mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Galaktose in Gluconsäure. — Farbloses Pulver.

Kalksalz: $(C_{12}H_{22}O_{12})_2Ca$. Amorph.

β-Phenolgalaktosid.[3])

$C_{12}H_{16}O_6$.

```
      · O · C6H11O5
   H/   \H
   H|   /H
      H
```

Bildung: Man schüttelt das Tetracetyl-β-phenolgalaktosid mit überschüssigem Barythydrat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, farblose, federartig gruppierte Nadeln. Schmelzp. 139—141° (korr.). In wässeriger Lösung ist für C = 4,5 $[\alpha]_D^{20} = -39,83°$. Leicht löslich in Wasser. Wird nicht von Hefenauszug, wohl aber von Emulsin und Kefirlactase[1]) in Phenol und Galaktose hydrolysiert.

Derivat:

Tetracetyl-β-phenolgalaktosid.[3])

$C_{20}H_{24}O_{10}$.

Bildung: Acetochlorgalaktose wird in abs. Äther gelöst und mit trockenem Kaliumphenolat geschüttelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose dicke Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 123—124° (korr.). In Benzol ist für C = 7,5 $[\alpha]_D^{20} = -25,77°$. Wird von Barythydrat verseift.

β-α-Naphtholgalaktosid.[4])

$C_{16}H_{18}O_6$.

```
      H    O · C6H11O5
   H//        \\H
   H\\        //H
      H    H
```

Bildung: Aus β-Acetochlorgalaktose und α-Naphthol in absolut alkoholischer Lösung.

[1]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3155 [1902].
[2]) Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2485 [1894].
[3]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 839 [1902].
[4]) Ryan u. Mills, Journ. Chem. Soc. **79**, 704 [1901].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße rechtwinklige Platten. Schmelzpunkt 202—203°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser, gar nicht in Äther, Essigester und Benzol. Wird durch verdünnte Säuren hydrolysiert.

Galaktose-Resorcin.[1])

Aus einer mit Salzsäuregas gesättigten wässerigen Lösung von Galaktose und Resorcin. Farbloses Pulver. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die alkalische Lösung gibt mit Fehlingscher Lösung eine fuchsinähnliche Färbung. Wird von verdünnten Säuren schwer hydrolysiert.

Galaktose-Phloroglucin.[2])

$C_{36}H_{38}O_{19}$.

Aus Galaktose und Phloroglucin in wässeriger Lösung, die mit Salzsäuregas gesättigt ist. Ziegelrotes Pulver. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei 210°.

Fructoside.

Methylfructosid.[3])

$C_7H_{14}O_6$.

```
    CH2OH
    C · OCH3
HOCH
  HCOH          O
  HC
    CH2OH
```

Bildung: Aus einer Lösung von Fructose in abs. Methylalkohol, der 0,5% Salzsäure enthält.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, hygroskopische Masse. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Essigester. Wird von verdünnten Säuren leicht, von Hefeninfus partiell hydrolysiert.

Derivat:

Tetramethylmethylfructosid.[4])

$C_{11}H_{22}O_6$.

Durch wiederholte Methylierung von Methylfructosid mit Jodmethyl und Silberoxyd. Sirup. Siedep. bei 10 mm 132—136°.

Fructose-Resorcin.[1])

Aus Fructose und Resorcin in wässeriger Lösung, die mit Salzsäuregas gesättigt ist.

Dunkelrote Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung gibt beim Erwärmen mit Fehlingscher Lösung eine intensiv rotviolette Färbung.

---

[1]) Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1359 [1894].
[2]) Councler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 26 [1895].
[3]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1160 [1895].
[4]) Purdie u. Irvine, Journ. Chem. Soc. **83**, 1021 [1903].

Fructose-Phloroglucin[1]).

$C_{36}H_{34}O_{17}$.

Bildung: Aus einer mit Salzsäuregas gesättigten wässerigen Lösung von Fructose und Phloroglucin gemäß der Gleichung: $3\ C_6H_{12}O_6 + 3\ C_6H_6O_3 = C_{36}H_{34}O_{17} + 10\ H_2O$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blaugraues Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Färbt sich bei 228° dunkel und wird bei 250° zersetzt. Gibt in Lösung mit Bromwasser behandelt unlösliche Substitutionsprodukte.

Sorboside.

Methyl-d-sorbosid.[2])

$C_7H_{14}O_6$.

```
          CH2OH
          |
       ┌─ C · OCH3
       │  |
   O ──┤  HOCH
       │  |
       │  HCOH
       │  |
       └─ CH
          |
          CH2OH
```

Bildung: Aus einer Lösung von d-Sorbose in abs. Methylalkohol, der 1% Salzsäure enthält.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wasserklare dicke Tafeln (aus Aceton). Schmelzp. 120—122°. Der Schmelzpunkt wird durch geringe Verunreinigungen stark herabgedrückt. In 9 proz. wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = -88,5°$. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, etwas schwerer in kaltem Alkohol, viel schwerer in Aceton und Essigester. Wird weder von Hefeninfus noch von Emulsin gespalten.

Sorbose-Resorcin.[3])

Aus einer mit Salzsäuregas gesättigten, wässerigen Lösung von d-Sorbose und Resorcin. Dunkelrote Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Die alkalische Lösung gibt mit Fehlingscher Lösung eine fuchsinähnliche Färbung.

Sorbose-Phloroglucin.[4])

Olivengrüne, gallertartige Masse.

Methyl-l-sorbosid.[5])

Aus einer Lösung von l-Sorbose in abs. Methylalkohol, der 1—2% Salzsäure enthält. Krystalle. Schmelzp. 119°. Die wässerige Lösung zeigt $[\alpha]_D = +88,5°$.

---

1) Councler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 26 [1895].
2) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1159 [1895].
3) Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1359 [1894].
4) Councler, Chem.-Ztg. **20**, 585 [1896].
5) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **19**, 1 [1900].

Glucoheptoside.

α-Methyl-α-glucoheptosid.[1])

$C_8H_{16}O_7$.

$$
O\left\langle\begin{array}{l} C\cdot OCH_3 \\ | \\ HCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ CH \end{array}\right. \\
\begin{array}{l} | \\ HCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}
$$

Bildung: Beim Kochen einer Lösung von α-Glucoheptose und abs. Methylalkohol, der 0,8% Salzsäure enthält.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, büschelförmig vereinigte Prismen. Schmelzp. 168—170°. In 10 proz. wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = -74,9°$. Löslich in 20 T. abs. Alkohol; sehr leicht löslich in Wasser, in heißem Aceton recht schwer, in Äther fast unlöslich. Schmeckt süß. Wird von Emulsin und Hefeninfus nicht angegriffen. — **β-Methyl-α-glucoheptosid** scheint in der Mutterlauge der α-Verbindung zurückzubleiben.

Äthyl-α-glucoheptosid.[2])

Gleicht völlig dem analogen Derivate der d-Glucose.

Maltoside.

Heptacetyl-α-methylmaltosid.[3])

$C_{27}H_{38}O_{18}$.

Bildung: Durch Schütteln einer methylalkoholischen Lösung von Heptacetylchlormaltose mit Silbercarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, farblose Blättchen. Schmelzpunkt 125—127°. Leicht löslich in Methylalkohol.

β-Methylmaltosid.[3])

$C_{13}H_{24}O_{11}$.

Bildung: Aus Heptacetyl-β-methylmaltosid (siehe unten) durch Verseifung mit Barythydrat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle. Schmelzp. 93—95°. Gegen 100° findet Aufschäumen statt. $[\alpha]_D$ = etwa 70°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Wird von Emulsin in Maltose, von Hefenenzymen in Glucose und β-Methylglucosid gespalten.

Derivat:

Heptacetyl-β-methylmaltosid.[4])[5])

$C_{27}H_{38}O_{18}$.

Bildung: Aus Heptacetylchlormaltose und Silbercarbonat oder Heptacetylnitromaltose und Bariumcarbonat in methylalkoholischer Lösung.

---

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1156 [1895].
[2]) Fischer, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie **31**, 67.
[3]) Foerg, Chem. Centralbl. **1902**, I, 861.
[4]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2885 [1901]. — Koenigs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4343 [1901].
[5]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 840 [1902].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzp. 128—129°. Die Lösung von 1 g Substanz in 19 g Benzol zeigt $[\alpha]_D^{20} = +60° 46'$. Sehr schwer löslich in Wasser, sukzessive leichter in Ligroin, Äther, Essigester und Alkohol. Wirkt nicht reduzierend und wird von Barytwasser zu β-Methylmaltosid verseift.

Heptacetyl-α-äthylmaltosid.[1])

$C_{28}H_{40}O_{18}$.

Bildung: Durch Einwirkung von Silbercarbonat auf eine alkoholische Lösung von Heptacetylchlormaltose.

Phyikalische und chemische Eigenschaften: Längliche, flache Blättchen oder Nadeln aus Alkohol. Sintert bei 118°, schmilzt bei 121—123°. Löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

β-Phenolmaltosid.[2])

$C_{18}H_{26}O_{11}$.

Bildung: Durch Verseifung von Heptacetylphenolmaltosid mit Bariumhydrat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, farblose Prismen (aus Wasser). Schmelzp. 96°. Schäumt bei höherer Temperatur auf. Die 5,1 proz. wässerige Lösung zeigt $[\alpha]_D^{20} = 34,0°$. Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol und in heißem Wasser, fast unlöslich in Essigester. Wird durch Emulsin in Maltose und Phenol hydrolysiert.

Derivat:

Heptacetyl-β-phenolmaltosid.[2])

$C_{32}H_{40}O_{18}$.

Bildung: Aus einer Lösung von Acetochlormaltose und Natriumphenolat in abs. Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Schmelzp. 157—158° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem.

Lactoside.

Methyllactosid.[3])

$C_{13}H_{24}O_{11}$.

Bildung: Bei kurzem Kochen von Heptacetylmethyllactosid mit wenig überschüssigem Barythydrat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. Schmelzp. 170—171°. In Wasser, Eisessig und heißem Alkohol recht leicht, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Reduziert Fehlingsche Lösung erst nach längerem Erhitzen.

Derivat:

Heptacetylmethyllactosid.[3])

$C_{27}H_{38}O_{18}$.

Bildung: Man kocht Heptacetylchlorlactose in methylalkoholischer Lösung mit Silbercarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalldrusen. Sintert bei 55—56°, schmilzt bei 65—66°. Die Lösung von 1,5246 g Substanz in 35,4683 g Chloroform zeigt $[\alpha]_D^{19} = +6,35°$. Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Fehlingsche Lösung wird bei kurzem Kochen reduziert. Wird in Methyllactosid verseift.

Kocht man Heptacetylbromlactose in methylalkoholischer Lösung mit Silbercarbonat, erhält man ein Heptacetylmethyllactosid, das nicht mit dem vorhergehenden identisch ist.

---

[1]) Foerg, Chem. Centralbl. **1902**, I, 861.

[2]) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3144 [1902].

[3]) Ditmar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1951 [1902]. — Chem. Centralbl. **1902**, II, 1416.

Diese Verbindung sintert bei 60°, schmilzt bei 76—77° und die Lösung von 1,7126 g Substanz in 35,0899 g Chloroform zeigt $[\alpha]_D^{19} = -5,91°$. Löslichkeit wie bei der isomeren Verbindung. Fehlingsche Lösung wird bei kurzem Kochen reduziert.

Äthyllactosid.[1])

Ist nach Lippmann von Fischer isoliert worden.

B. Natürliche Glucoside.

I. Glucose-Glucoside.

a) Aglykon mit bekannter Konstitution.

Arbutin.

Mol.-Gewicht (ohne Krystallwasser) 272.

Zusammensetzung (ohne Krystallwasser): 52,94% C, 5,88% H und 41,18% O.

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O.$$

$\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
H H
H H
$\cdot OH$

Vorkommen: Aus den Blättern von Arctostaphylos uva ursi zuerst erhalten[2]); in Arctostaphylos glauca[3]), Pyrola umbellata[4]) und anderen Ericaceen[5]). Das Vaccinin aus Vaccinium vitis idaea ist mit Arbutin identisch[6]). In Epigaea repens[7]) und Gaultheria procumbens. — Die richtige Zusammensetzung ist von Strecker ermittelt[8]).

Darstellung: Man kocht die Blätter der Bärentraube mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleiacetat, entbleit das Filtrat durch Fällung mit H_2S und dampft zur Krystallisation ein[8]). — Auf diese Weise dargestellt enthält es immer etwas Methylarbutin.

Physiologische Eigenschaften: Per os oder subcutan gegeben wird Arbutin teilweise zerlegt und tritt im Harn als Hydrochinon-Ätherschwefelsäure auf[9]). Fermentwirkung besitzen die Nieren von Rindern, Hasen, Pferden, Fischen[10]), Hunden[10])[11]), Kaninchen und Katzen; die Leber der Kaninchen, Hunde und Katzen[11]); die Lunge der Hunde und Katzen[11]); die Milz der Katzen[11]); und der Zellenbrei der menschlichen Placenta[12]). Speichel, Pepsin und Darmfermente wirken dagegen nicht ein[11]). — Hydrolysierend wirken Extrakte aus einigen wirbellosen Tieren, wie Kreuzspinnen, Epeiren, Trochosen, Maikäfern, Ameisenpuppen, glykogenlosen lebenden Ascariden und Eiern von Lathrodectus erebus[13]). — Spaltende Enzyme pflanzlichen Ursprungs sind Arbutase[14]), Tyrosinase[15]) und Emulsin von Mandeln, Aspergillus niger[15]) und dem Löcherpilze, Polyporus Clusianus[16]), weiter einige bei der Fruchtfäule auftretende Pilze, wie Penicillium glaucum, P. luteum, Botrytis vulgare und Oidium fructigenum[17]).

---

1) Lippmann, Die Zuckerarten, 3. Aufl., 1569; Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie **31**, 69.
2) Kawalier, Annalen d. Chemie **82**, 241 [1850]; **84**, 356 [1852].
3) Flint, Amer. Journ. of Pharmacy **45**, 197 [1873].
4) Zwenger u. Himmelmann, Annalen d. Chemie **129**, 205 [1864].
5) Maisch, Amer. Journ. of Pharmacy **46**, 314 [1874].
6) Claassen, Pharm. Journ. and Trans. (III) **16**, 92 [1885].
7) Oxley, Amer. Journ. of Pharmacy **44**, 250 [1872].
8) Strecker, Annalen d. Chemie **107**, 228 [1858].
9) Lewin, Virchows Archiv **92**, 517 [1883].
10) Gonnermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **113**, 178 [1906].
11) Grisson, Über das Verhalten der Glykoside im Tierkörper. Rostock 1887.
12) Kobert, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1939.
13) Kobert u. Fischer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 157 [1903].
14) Sigmund, Monatshefte f. Chemie **30**, 77 [1909].
15) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **47**, 578 [1895].
16) Heut, Archiv d. Pharmazie **239**, 582 [1901].
17) Behrens, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1027.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, feine seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 188° [1]). Verliert bei 110—115° das Krystallwasser. Für die wasserfreie Substanz ist in wässeriger Lösung (C = 4) $[\alpha]_D = -64°,7'$ [2]). Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem Wasser und in Alkohol; in Äther fast unlöslich. Schmeckt bitter.

Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen [3]). Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Ameisensäure und Chinon [4]). Beim Erhitzen auf 140—160° zerfällt das Arbutin in Hydrochinon und Glykosan [5]). Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in d-Glucose und Hydrochinon hydrolysiert.

Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau [6]), $BiCl_3$ intensiv gelb und Salpetersäure prachtvoll hochgelb [7]).

Derivate:

Pentacetylarbutin.

$C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_5O_7$ [8]).

Bildung: Entsteht durch Erhitzen von Arbutin mit Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol.

Monobenzoylarbutin.

$C_{12}H_{15}(C_6H_5 \cdot CO)O_7$ [9]).

Bildung: Man läßt Arbutin im Überschuß auf Benzoylchlorid einwirken und hält die Reaktionsflüssigkeit neutral durch Zusatz von Alkali.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp. 184,5°. Löst sich in 1800 T. Wasser bei 9° und in 80 T. bei 100°. Fast geschmacklos. Wird von Alkalien verseift.

Pentabenzoylarbutin.

$C_{12}H_{11}(C_7H_5 \cdot O)_5O_7$ [10]).

Bildung: Aus Arbutin, Benzoylchlorid und Natronlauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 159—165°. Wenig löslich in kochendem Alkohol.

Benzylarbutin. [11])

$$C_6H_2H_2(\cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)(\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5) + H_2O$$

Bildung: Es entsteht aus Arbutin durch Erwärmen mit Benzylbromid und Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln. Löst sich in 530 T. Wasser bei 23°, weit leichter löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp. 161°. Für die wasserfreie Substanz ist in 95proz. alkoholischer Lösung (C = 1) $[\alpha]_D^{17°} = -44{,}47°$ [12]). Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Behandeln mit Emulsin wird es in Glucose und Benzylhydrochinon gespalten.

1) Schiff, Annalen d. Chemie **206**, 159 [1880].
2) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 764 [1908].
3) Lemaire, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1579.
4) Strecker, Annalen d. Chemie **107**, 228 [1858]; **118**, 292 [1861].
5) Habermann, Monatshefte f. Chemie **4**, 768 [1883].
6) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 246 [1870].
7) Reichard, Pharmaz. Centralhalle **47**, 555 [1906].
8) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 237 [1870].
9) Wilmar, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1308.
10) Strecker, Annalen d. Chemie **118**, 292 [1861]. — Hlasiwetz u. Habermann, ib. **177**, 343 [1875].
11) Schiff u. Pellizzari, Annalen d. Chemie **221**, 368 [1883].
12) Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **27**, 421 [1907].

Benzalarbutin.[1]

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_9O_5(:CHC_6H_5)$$

Bildung: Aus Arbutin und Benzaldehyd bei 165° in Gegenwart von wasserfreiem Na_2SO.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 218°. In Methylalkohol ist für C = 0,4 $[\alpha]_D = -24,2°$. Wenig löslich in Wasser, leicht in warmem Methylalkohol.

Dinitroarbutin.

$$C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7 + 2\,H_2O$$ [2].

Bildung: Durch Eintragen von Arbutin in mit Eis gekühlter konz. Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D = -74°$ (C = 1)[3]. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Äther. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Behandeln mit Emulsin in d-Glucose und Dinitrohydrochinon.

Pentacetyldinitroarbutin.[4]

$$C_{12}H_{24}N_2O_{16} = C_{12}H_9(NO_2)_2(C_2H_3O)_5O_7.$$

Bildung: Durch Auflösen von Pentacetylarbutin in konz. Salpetersäure oder besser durch Kochen von Dinitroarbutin mit Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Nicht in Wasser, wenig in Äther und kaltem Alkohol, reichlich in kochendem Alkohol löslich. Wird von Kalilauge schon in der Kälte zerlegt.

Benzylnitroarbutin.[5]

$$C_{19}H_{21}O_9N + H_2O = C_6H_3\begin{cases} O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ NO_2 \end{cases} + H_2O$$

Bildung: Durch Einwirkung farbloser konz. Salpetersäure auf Arbutin in der Kälte. Wird aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 142—143°. In kaltem Wasser wenig löslich. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es in Glucose und Nitrohydrochinonbenzyläther gespalten.

Diarbutin.[6]

$$C_{24}H_{30}O_{14}\ (?).$$

Bildung: Beim Eintragen von Ag_2CO_3 in eine 50—60° warme Lösung von Arbutin.

Physikalische und chemische Eienschaften: Gelber Sirup der nach längerem Stehen teilweise krystallisiert. Äußerst löslich in Wasser und daraus durch abs. Alkohol in krystallinischen Flocken fällbar. Schmeckt nicht bitter. Wird durch Zn und H_2SO_4 wieder in Arbutin umgewandelt.

Methylarbutin.

Mol.-Gewicht (ohne Krystallwasser) 286.

Zusammensetzung (ohne Krystallwasser): 54,55% C, 6,29% H und 39,16% O.

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O.$$

```
      · OCH3
    H/ \H
    H\ /H
      · O · C6H11O5
```

[1]) van Ekenstein u. Blanksma, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **25**, 153 [1906].
[2]) Strecker, Annalen d. Chemie **118**, 292 [1861]. — Hlasiwetz u. Habermann, Annalen d. Chemie **177**, 343 [1875].
[3]) Bourqueiot u. Hérissey, Journ d. Pharm. et de Chim. [6] **27**, 421 [1907].
[4]) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 242 [1870].
[5]) Schiff u. Pellizzari, Annalen d. Chemie **221**, 366 [1885].
[6]) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 244 [1870].

Vorkommen: In den meisten Pflanzen, die Arbutin enthalten, wie Arctostaphylos uva ursi, Ericaceen und Vaccinium-Arten[1]).

Bildung: Man versetzt eine methylalkoholische Lösung von Arbutin allmählich mit methylalkoholischen Lösungen von Kalilauge und Jodmethyl und kocht die Mischung einige Zeit am Rückflußkühler[2]). — Durch Einwirkung von Acetochlorglucose auf Methylhydrochinonkalium in abs. Alkohol gelöst[3]).

Darstellung: Man kocht die Blätter der Bärentraube mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleiessig, entbleit das Filtrat und dampft ein. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in alkoholischer Kalilauge gelöst, das Arbutin durch Zusatz von Benzylbromid benzyliert und das Benzylarbutin durch Wasser ausgefällt, worauf man die Lösung eindampft[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 175—176° (korr.). Für die wasserfreie Substanz ist in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -63° 43'$[5]). Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Wasser, wenig in Äther. Schmeckt bitter. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Behandeln mit Emulsin in d-Glucose und Hydrochinonmethyläther hydrolysiert.

Geïn.[6])

Mol.-Gewicht 326.

Zusammensetzung: 58,89% C, 6,75% H, 34,36% O.

$$C_{16}H_{22}O_7.$$

$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(H)(H)(H) \cdot O \cdot CH_3,\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$$

Vorkommen: In der Wurzel von Benediktenkraut, Geum urbanum und wahrscheinlich in Geum rivale.

Darstellung: Die Wurzel wird geschnitten und mit 95 proz. Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Die alkoholische Lösung wird mit dem dreifachen Volumen Äther versetzt, wodurch das Glucosid gefällt wird. Die Fällung wird aus Äther-Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Sphärokrystalle. Wird von Gease, einem in den geïnliefernden Pflanzen anwesenden Enzym, in Glucose und Eugenol gespalten.

Phloridzin.

Mol.-Gewicht (mit Krystallwasser) 472.

Zusammensetzung (mit Krystallwasser): 53,39% C, 5,93% H und 40,68% O.

$$C_{21}H_{24}O_{10} + 2\,H_2O.$$

$$\left[C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot C_6H(H)(H)(H) \right] \begin{matrix} O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ (OH)_3 \end{matrix} + 2H_2O$$

Vorkommen: In der Rinde des Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbaumes, besonders in der Wurzelrinde[7])[8]). In den Blättern des Apfelbaumes wurde ein Glucosid, Isophloridzin[9]),

---

[1]) Hlasiwetz u. Habermann, Annalen d. Chemie **177**, 334 [1875]. — Schiff, ib. **206**, 159 [1880].

[2]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1841 [1882].

[3]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2098 [1881].

[4]) Schiff u. Pellizari, Annalen d. Chemie **221**, 365 [1883].

[5]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 764 [1908].

[6]) Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. **21**, 481 [1905].

[7]) de Koninck, Annalen d. Chemie **15**, 75, 258 [1835].

[8]) Diehl, Buchners Repert. f. Pharm. **66**, 225 [1839].

[9]) Rochleder, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 711.

entdeckt, das sich identisch mit Phloridzin erwies[1]). — Die Zusammensetzung von Liebig[2]) und Strecker[3]) ermittelt.

Darstellung: Die frische Rinde wird mit schwachem Alkohol ausgekocht und aus dem Auszug der Alkohol abdestilliert. Das aus dem Rückstand auskrystallisierte Phloridzin wird durch Kochen mit Tierkohle und Umkrystallisieren gereinigt[3]).

Physiologische Eigenschaften: Per os oder subcutan gegeben ruft Phloridzin Diabetes[4]), Glykocholie[5]) und Nephritis[6]) hervor; auch treten größere Mengen Aceton und β-Oxybuttersäure im Harn auf[4]). Der Stoffwechsel wird herabgesetzt[7]).

Hydrolysierend wirken Extrakte aus einigen wirbellosen Tieren, wie Kreuzspinnen, Trochosa singoriensis, Skorpionen, Fliegen, Maikäfern, Ameisenpuppen[8]). Emulsin von Mandeln und Aspergillus niger[9]) zerlegt, dagegen nicht der Löcherpilz[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Wasserverlust bei 108°, wird bei 130° wieder fest und schmilzt zum zweiten Male bei 170—171° unter Zersetzung in Phloretin und Glucosan[11]). $[\alpha]_D^{22,5°} = -(49{,}40° + 2{,}41° \, p)$ in Alkohol von 97%[12]). Spez. Gewicht 1,4298 bei 19°. Löst sich in 1000 T. kalten Wassers; ist in kochendem Wasser in allen Verhältnissen löslich, leicht in Alkohol, kaum in Äther. Leicht löslich in Pyridin, Chinolin, Anilin und Aceton. Läßt sich durch Pyridin-Ätherlösung ausschütteln. Wird aus der wässerigen Lösung mit Bleiessig, Chlorwasser und Mercuronitrat, aus der Lösung in Aceton und Pyridin mit Chloroform gefällt[13]). Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung dunkelviolett. Fröhdes Reagens färbt sich mit Phloridzin königsblau, später grün, Vanadinschwefelsäure färbt beim Erwärmen rot bis rotviolett[14]). Löst sich leicht in wässerigen Alkalien. Diese Lösung färbt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rotbraun. Konz. Salpetersäure oxydiert das Phloridzin unter Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure und Nitrophloretin[15]). Wird von heißen, verdünnten Mineralsäuren in Glucose und Phloretin hydrolysiert.

Derivate: Phloridzinblei[16]) $C_{21}H_{24}O_{10} \cdot 3\,PbO$. Durch Fällen von Phloridzin mit Bleiessig. Weiße Masse.

Phloridzinbarium[16]) $4\,C_{21}H_{24}O_{10} \cdot 5\,BaO$.

Rufin.

$C_{21}H_{20}O_8$[17]).

Bildung: Es entsteht durch Erhitzen von Phloridzin über 200°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph, dunkelrot. Löst sich in Alkohol und Alkalien, kaum aber in kochendem Wasser.

Acetylrufin.

$C_{21}H_{19}(C_2H_3O)O_8$[18]).

Bildung: Beim Erhitzen von Rufin mit Essigsäureanhydrid oder von Pentacetylphloridzin für sich.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotbraun, amorph. Löslich in Essigsäureanhydrid.

1) Trinius, Annalen d. Chemie **227**, 271 [1885]. — Schiff, Annalen d. Chemie **229**, 371 [1885].
2) Liebig, Annalen d. Chemie **30**, 217 [1839].
3) Strecker, Annalen d. Chemie **74**, 184 [1850].
4) v. Mering, Zeitschr. f. klin. Medizin **14**, 405 [1888]; **16**, 431 [1889].
5) Woodyatt, Chem. Centralbl. **1910**, I. 1275.
6) v. Kóssa, Zeitschr. f. Biol. **40**, 324 [1900].
7) Cuinqaud, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **41**, 278 [1901].
8) Kobert u. Fischer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 159 [1903].
9) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **47**, 578 [1895].
10) Heut, Archiv d. Pharmazie **239**, 581 [1901].
11) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 303 [1881].
12) Hesse, Annalen d. Chemie **176**, 117 [1875].
13) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **35**, 115 [1897].
14) Moritz u. Plausnitz, Zeitschr. f. Biol. **47**, 81 [1905].
15) Stas, Annalen d. Chemie **30**, 205 [1839].
16) Stas, Annales de Chim. et de Phys. [2] **69**, 367 [1838].
17) Stas, Annalen d. Chemie **30**, 198 [1839].
18) Schiff, Annalen d. Chemie **156**, 1 [1870].

Acetylphoridzin.[1]

$$C_{23}H_{26}O_{11} + 2\,H_2O = C_{21}H_{23}(C_2H_3O)O_{10} + 2\,H_2O.$$

Bildung: Aus Phloridzin und Essigsäureanhydrid in der Kälte.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose, Phloretin und Essigsäure.

Triacetylphloridzin[1] $C_{27}H_{30}O_{13} + H_2O = C_{21}H_{21}(C_2H_3O)_3O_{10} + H_2O$. Aus Phloridzin und Essigsäureanhydrid bei 70°. — Porzellanartige, kaum krystallinische Masse.

Pentacetylphloridzin.[1]

$$C_{31}H_{34}O_{15} + H_2O = C_{21}H_{19}(C_2H_3O)_5O_{10} + H_2O.$$

Bildung: Beim Kochen von Phloridzin mit Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Porzellanartige Masse, kaum krystallinisch. In Wasser fast unlöslich; viel löslicher in Äther und Alkohol.

Tribenzoylphloridzin[1] $C_{42}H_{36}O_{13} = C_{21}H_{21}(C_7H_5O)_3O_{10}$. Aus Phloridzin und Benzoylchlorid. — Stärkemehlartiges Pulver. Löslich in Alkohol und Äther.

Phloridzinanilid.[1]

$$C_{33}H_{34}N_2O_8 = C_{21}H_{22}(NH \cdot C_6H_5)_2O_8.$$

Bildung: Es entsteht beim Erhitzen von Phloridzin mit Anilin auf 150—200°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes Pulver. Löslich in Alkohol.

Acetylphloridzinanilid. $C_{33}H_{33}(C_2H_3O)N_2O_8$[1]. Beim Erwärmen von Phloridzinanilid mit Essigsäureanhydrid auf 100—120°. — Braunes Pulver. Wenig löslich in Alkohol.

Triacetylphloridzinanilid. $C_{33}H_{31}(C_2H_3O)_3N_2O_8$[1]. Man erhitzt Phloridzin in Essigsäureanhydrid auf 110—120°. Braunes Pulver. Löslich in Alkohol.

Phloridzein.[2]

$$C_{21}H_{30}N_2O_{13}.$$

Bildung: Man versetzt Phloridzein-Ammoniak (s. unten) mit Essigsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotes Harz von glänzendem Bruch. Löslich in kochendem Wasser; viel weniger in kaltem.

Phloridzeinammoniak.

$$NH_3 \cdot C_{21}H_{30}N_2O_{13}$$ [2].

Bildung: Bei der Einwirkung von Ammoniakgas und Luft auf Phloridzin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, purpurblaue Masse mit kupfrigem Reflex. Leicht löslich in kaltem Wasser mit blauer Farbe. Die Lösung wird von Reduktionsmitteln wie H_2S entfärbt, absorbiert aber an der Luft Sauerstoff und wird wieder blau; beim Erwärmen gibt sie Sauerstoff ab, wobei ein roter Körper niederfällt.

Phloridzeinblei $PbC_{21}H_{28}N_2O_{13}$[2]. Man fällt Phloridzeinammoniak mit Bleiessig.

Phloridzeinsilber $Ag_2C_{21}H_{28}N_2O_{13}$[2]. Aus Phloridzeinammoniak und Silbernitrat. — Blauer Niederschlag.

Salicin.

Mol.-Gewicht 286.

Zusammensetzung: 54,55% C, 6,29% H und 39,16% O. Die Zusammensetzung von Piria entdeckt[3].

$$C_{13}H_{18}O_7$$

```
      H
  H /  \ · CH2OH
  H |  /O · C6H11O5
      H
```

[1]) Schiff, Annalen d. Chemie **156**, 1 [1870].
[2]) Stas, Annalen d. Chemie **30**, 198 [1839].
[3]) Piria, Annalen d. Chemie **56**, 49 [1845].

Vorkommen: Von Leroux[1]) zuerst in der Rinde von Salix helix entdeckt und nachher in vielen anderen Salix-Arten[2]) nicht nur in der Rinde, sondern auch in den Blättern und weiblichen Blüten[3]). In der Rinde, den Blättern[4]) und Blütenknospen[5]) zahlreicher Populus-Arten. Der Salicingehalt der Weiden- und Pappelrinden ist von Jahreszeit, Geschlecht des Baumes und einigen anderen Faktoren abhängig[6]).

In den Blütenknospen von Spiraea ulmaria[7]). Im Castoreum canadense[8]).

Bildung: Durch Reduktion von Helicin mit Natriumamalgam oder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure[9]). — Man kocht das Populin mit Barytwasser oder Kalkmilch und fällt die gebildete Benzoesäure mit Eisenchlorid[10]).

Darstellung: Man kocht drei Teile Weidenrinde wiederholt mit Wasser aus, verdampft den Auszug auf neun Teile, digeriert 24 Stunden mit Bleiglätte, filtriert und verdampft zum Sirup. Das nach einigem Stehen ausgeschiedene Salicin wird durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt[11]).

Physiologische Eigenschaften: Innerlich genommen setzt Salicin die Körperwärme herab. Geht, per os oder subcutan gegeben, in den Harn über, zum Teil unverändert[12]), zum Teil als Saligenin gepaart mit Ätherschwefelsäure[13]), deren Menge durch Salicineingabe erhöht wird[13]), zum Teil als Salicylaldehyd und Salicylsäure. Die Zerlegung im Organismus ist viel stärker bei den Pflanzenfressern als bei den Fleischfressern[14]). Von den besonderen Organen ist Fermentwirkung nachweisbar bei der Leber und Niere der Pflanzenfresser[14]) und beim Zellenbrei der menschlichen Placenta[15]); nach der Pankreasexstirpation spaltet auch der Leberextrakt von Hunden[16]). Im Darmkanal scheint es nur von der Fäulnis gespalten zu werden; Speichel, Pepsin, Pankreas, Darmextrakt und Galle hydrolysieren nicht[14]).

Enzymatische Wirkung ist mehr oder weniger nachweisbar bei Extrakt aus Kreuzspinnen, getrockneten Trochosa singoriensis, lebenden Maikäfern, Asseln, Askariden, getrockneten Ameisenpuppen, weiblichen Geschlechtsprodukten der Arbacien und aus den Eiern von Lathrodectus erebus[17]).

Spaltende Fermente sind aufgefunden in verschiedenen Flechten wie Cladonia pyxicata, Evernia furfuracea, Parmelia caperata, Peltigera canina[18]), im Löcherpilze, Polyporus Clusianus[19]), in Penicillium glaucum, P. luteum, Botrytis vulgaris, Oidium fructigenum[20]) und Aspergillus niger[21]).

Emulsin[22]) und Salicase[23]) hydrolysieren, Invertin[24]) dagegen nicht.

---

[1]) Leroux, Annales de Chim. et de Phys. [2] **43**, 440 [1830].

[2]) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **44**, 296. — Paschier, Annales de Chim. et de Phys, **44**, 418 [1830]. — Lasch, Pharmaz. Centralbl. **1835**, 651. — Herberger, Archiv d. Pharmazie [2] **24**, 304 [1840]. — Jowett u. Potter, Pharm. Journ. and Trens. [4] **15**, 157 [1902].

[3]) Lasch, Pharmaz. Centralbl. **1835**, 651.

[4]) Tischhauser, Annalen d. Chemie **7**, 280 [1832].

[5]) Piccard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 890 [1873].

[6]) Jowett u. Potter, Pharm. Journ. and Trans. [4] **15**, 157 [1902].

[7]) Buchner, Annalen d. Chemie **88**, 284 [1853].

[8]) Wöhler, Annalen d. Chemie **67**, 360 [1848].

[9]) Lisenko, Zeitschr. f. Chemie u. Pharmazie **1864**, 577.

[10]) Piria, Annalen d. Chemie **96**, 378 [1855].

[11]) Duflos, Annalen d. Chemie **8**, 200 [1832].

[12]) Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 979 [1877].

[13]) Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 244 [1877]. — Ranke, Journ f. prakt. Chemie **56**, 6 [1852].

[14]) Grisson, Verhalten d. Glucoside im Tierkörper. Inaug.-Diss. Rostock 1887. — Kaoru Omi, Biochem. Zeitschr. **10**, 288 [1908].

[15]) Kobert u. Higuchi, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1939.

[16]) Kusumoto, Biochem. Zeitschr. **10**, 264 [1908].

[17]) Kobert u. Fischer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 152 [1903].

[18]) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **7**, 577 [1898].

[19]) Heut, Archiv d. Pharmazie **239**, 581 [1901].

[20]) Behrens, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1027.

[21]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **47**, 378 [1895].

[22]) Piria, Annalen d. Chemie **56**, 37 [1845].

[23]) Sigmund, Monatshefte f. Chemie **30**, 77 [1909]; Sitzungsbericht d. Wiener Akad. **117**, I, 1213 [1908].

[24]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2985 [1894].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln, Blättchen oder rhombische Prismen[1]). Schmilzt bei 201°[2]). Spez. Gewicht 1,426—1,434 bei 26°[3]). Für eine wässerige Lösung, die p-Gramme Salicin in 100 ccm Lösung enthält, ist $[\alpha]_j^{15°}$ = —(67,17°—0,63 p)[4]). Eine 5proz. Lösung zeigt $[\alpha]_D^{20°}$ = —62,56°[5]). Für die Lösung in 50proz. Alkohol ist $[\alpha]_D$ = —(50,30 + 0,05026 q), worin q = dem Prozentgehalt an Alkohol ist[6]). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen bzw. Druck 1523,0 bzw. 1523,6 Cal und die Bildungswärme 323,4 Cal.[7]). Löst sich bei 0° in 34,74 T. Wasser; bei 11° in 29,4; bei 29° in 21,0; bei 56° in 9,01; bei 75° in 3,82; bei 95° in 1,17; bei 102° in 0,68[8]). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt bitter. Löst sich in kalter, konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe[9]). Neßlers Reagens gibt in der Kälte einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag, der beim Erhitzen grau wird[10]). Salpetersäure oxydiert zu Helicoidin und Helicin und hinterläßt beim Abdampfen einen lichtgelben Rückstand, der sich beim Erwärmen mit Alkalien dunkelgelb, mit Cyankalium blutrot färbt[11]). Mit rauchender Salpetersäure wird Oxalsäure und Nitrosalicylsäure, schließlich auch Pikrinsäure erzeugt. Kaliumpermanganat oxydiert zu Glucosalicylsäure[12]), Chromsäure zu CO_2, Ameisensäure und Salicylaldehyd. Durch Kochen mit starker Alkalilauge treten Salicylsäure, Salicylaldehyd und Saliretin auf; durch Kalischmelze erhält man Salicylsäure und dann Phenol. Nimmt leicht ein Atom Halogen in Metastellung zur CH_2OH-Gruppe auf[13]). Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—170°, sowie mit verdünnten Säuren erfolgt Hydrolyse zu d-Glucose und Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3$[14]). Wird Salicin mit verdünnten Säuren schwach erwärmt, so wird es in Glucose und Saligenin gespalten. In $^1/_2$n-HCl ist bei 74° die Geschwindigkeitskonstante k = 0,0601[15]). Zerlegung bewirkt auch der galvanische Strom[16]).

Einige weniger untersuchte Verbindungen zwischen Glucose und Saligenin oder Saliretin sind:

Saligeninglucose von Schützenberger[17]).

Bildung: Aus Saligeninnatrium und Acetylglucose.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, spröde Masse. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glucose und Saliretin gespalten.

Saligeninglucose von Voswinkel[18]), entsteht beim Kochen von Salicin mit verdünnten Säuren. — Weißes Pulver. Schmilzt unscharf. Unlöslich in Natronlauge, reduziert Fehlingsche Lösung stark und liefert mit Phenylhydrazin kein Osazon.

Saliretinglucosid[19]).

Bildung: Aus Acetochlorglucose und Saligeninnatrium.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, amorphe Masse. Löslich in Wasser. Wird durch Emulsin in Glucose und Saliretin zerlegt.

---

1) Schabus, Jahresberichte d. Chemie **1854**, 628.
2) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 304 [1880].
3) Piria, Annalen d. Chemie **96**, 378 [1855].
4) Hesse, Annalen d. Chemie **176**, 116 [1875].
5) Wegscheider, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1600 [1885].
6) Sorokin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 331 [1888].
7) Fischer u. v. Loeben, Chem. Centralbl. **1901**, I, 895.
8) Dott, Pharm. Journ. and Trans. [3] **17**, 622 [1886].
9) Piria, Journ. f. prakt. Chemie **17**, 242 [1839].
10) Rosenthaler, Pharmaz. Centralhalle **47**, 581 [1906].
11) Formanek, Chem.-Ztg. **19**, Repertorium 259 [1895].
12) Tiemann u. Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 517 [1875
13) Schmidt, Archiv d. Pharmazie **235**, 536 [1897].
14) Piria, Annalen d. Chemie **56**, 64 [1845].
15) Armstrong, Proc. Roy. Soc. London **74**, 188 [1904].
16) Coppola, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1247 [1878].
17) Schützenberger, Archiv d. Pharmazie **160**, 95 [1871].
18) Voswinkel, Chem. Centralbl. **1900**, I, 771.
19) Michael, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **89**, 355 [1879].

Derivate: **Salicinnatrium** $NaC_{13}H_{17}O_7$ [1]). Wird durch Vermischen von Salicin mit Natriumäthylat erhalten. — Weiße Masse.

Salicinblei $Pb_2C_{13}H_{14}O_7$ [2]). Wird durch Fällen von Salicin mit Bleiessig erhalten. — Pulver. Löslich in Kali und Essigsäure.

Pentamethylsalicin. [3])

$$C_{18}H_{28}O_7 = C_{13}H_{13}(O \cdot CH_3)_5O_2 .$$

Bildung: Durch Einwirkung von CH_3J und Ag_2O auf Salicin zuerst in Methylalkohol, dann in Aceton und schließlich in CH_3J als Lösungmittel.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln (aus Petroleumäther), Schmelzp. 62—64°. In Methylalkohol ist für C = 4,7 $[\alpha]_D^{20°} = -52{,}15°$. H_2SO_4 gibt Purpurfärbung.

Teträthylsalicin. [4])

$$C_{13}H_{14}(O \cdot C_2H_5)_4O_3 .$$

Bildung: Aus Salicinblei und Äthyljodid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, terpentinartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser.

Tetracetylsalicin. [4])

$$C_{21}H_{26}O_{11} = C_{13}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7 .$$

Bildung: Aus Salicin und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, wenig in Äther und kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine blaßrote Färbung. Schmilzt bei 130° [5]).

Monobenzalsalicin. [6])

```
                          ┌────O────┐
C20H22O7 = C6H4 ⟨ O · CH · CH(OH) · CH(OH) · CH · CH · CH2
                  CH2OH                            \    /
                                                   O  O
                                                    \/
                                                   CH · C6H5
```

Bildung: Aus Salicin und Benzaldehyd in Gegenwart von wasserfreiem Na_2SO_4, während 2 Stunden auf 190—200° erhitzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 187°. $[\alpha]_D$ in Acetonlösung = —48,3°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Chloroform, leicht löslich in Aceton.

p-Toluylaldehydsalicin. [6])

```
                        ┌────O────┐
C21H24O7 = C6H4—O · CH · CH(OH) · CH(OH) · CH · CH · CH2
                 CH2OH                          \    /
                                                O  O
                                                 CH
                                                H⁄⁄\H
                                                H\/H
                                                 CH3
```

Bildung: Aus Salicin und p-Toluylaldehyd mit wasserfreiem Na_2SO_4 bei 190—200°.

---

[1]) Perkin, Jahresberichte d. Chemie **1868**, 484.
[2]) Piria, Annalen d. Chemie **30**, 176 [1839].
[3]) Irvine u. Rose, Proc. Chem. Soc. **22**, 113 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 818 [1906].
[4]) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 14 [1870]; Moitessier, Jahresber. d. Chemie **1866**, 676.
[5]) Visser, Archiv d. Pharmazie **235**, 546 [1897].
[6]) van Ekenstein u. Blanksma, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **25**, 153 [1906].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallinisch. Schmelzp. 144°. In 0,4 proz. Methylalkohol ist $[\alpha]_D = -16°$. Wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser.

Salicylaldehydsalicin.[1]

$$C_{20}H_{22}O_8 = C_6H_4 \quad CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \quad CH_2OH \quad O \; O \quad CH \quad H \cdot OH \quad H \; H \quad H$$

Bildung: Man erhitzt Salicylaldehyd und Salicin mit etwas wasserfreiem Na_2SO_4 auf 190° während 2 Stunden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 163°. In methylalkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -32°$. Leicht löslich in warmem Wasser. Wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert.

Benzoylsalicin (siehe Populin).

Dibenzoylsalicin.[2]

$$C_{27}H_{26}O_9 = C_{13}H_{16}(CO \cdot C_6H_5)_2O_7 .$$

Bildung: Entsteht neben Mono- und Tetrabenzoylsalicin beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoesäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flockige, kaum krystallinische Masse. Schwer in Wasser und Äther löslich.

Tribenzoylsalicin[3] $C_{13}H_{15}(CO \cdot C_6H_5)_3O_7$. Aus einer verdünnten wässerigen Lösung von Salicin, überschüssigem Benzoylchlorid und Natronlauge. — Schmelzp. 90°.

Tetrabenzoylsalicin.[1]

$$C_{41}H_{34}O_{11} = C_{13}H_{14}(CO \cdot C_6H_5)_4O_7 .$$

Bildung: Entsteht neben Dibenzoylsalicin aus Salicin und Benzoesäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seideglänzende, amorphe Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Salicylsäureglucosid.[4]

$$C_{26}H_{30}O_{15} = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$$

Bildung: Nach mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Acetochlorglucose und 1 Mol. Dinatriumsalicylat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln. Schmelzp. 184—185°. In Wasser und kaltem Alkohol nur mäßig löslich, unlöslich in kaltem Ammoniak. Wird durch Kochen mit Natronlauge oder Säuren in Glucose und Salicylsäure zersetzt.

Octacetylsalicylsäureglucosid[4].

$$C_{26}H_{22}(CO \cdot CH_3)_8O_{15} .$$

Bildung: Durch Erhitzen von Salicylsäureglucosid mit Essigsäureanhydrid und etwas Na-Acetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. Unlöslich in Wasser. Schmelzp. 110—111°.

---

[1]) van Ekenstein u. Blanksma, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **25**, 153 [1906].
[2]) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 5 [1870].
[3]) Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 368 [1890].
[4]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1922 [1882].

m-Chlorsalicin.[1])

$$C_{13}H_{17}ClO_7 + 2\,H_2O = C_6H_2(H)(Cl)(H)(H)(\cdot CH_2OH)\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5 + 2\,H_2O$$

Bildung: Man läßt einen Chlorgasstrom durch einen Brei von 4 T. Wasser und 1 T. feingepulvertem Salicin streichen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, seidenartige Nadeln. Schmelzp. 154°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt bitter. Wird durch Emulsin in Glucose und m-Chlorsaligenin hydrolysiert.

m-Chlorsalicinblei $C_{13}H_{13}ClO_7Pb_2$[2]). Voluminöser Niederschlag.

Tetracetylchlorsalicin.[3])

$$C_{21}H_{25}ClO_{11} = C_6H_2(H)(Cl)(H)(H)(\cdot CH_2OH)\cdot O\cdot C_6H_7(CO\cdot CH_3)_4O_5$$

Bildung: Es entsteht beim Kochen von Chlorsalicin mit Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystallschuppen. Schmelzp. 142°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Färbt sich mit Schwefelsäure strohgelb.

Dichlorsalicin.[4])

$C_{13}H_{16}Cl_2O_7$.

Bildung: Durch längeres Behandeln von in Wasser suspendiertem Salicin mit Chlor.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, seidenartige Nadeln. Kaum löslich in kaltem, wenig in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt schwach bitter. Wird durch Emulsin in Glucose und Dichlorsaligenin hydrolysiert. Löst sich in Schwefelsäure ohne Färbung.

Trichlorsalicin.[4])

$C_{13}H_{15}Cl_3O_7$.

Bildung: Man leitet einen Strom Chlor durch eine wässerige Salicinlösung, die mit einigen Stücken Marmor versetzt ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine gelblich gefärbte Nadeln. In heißem Wasser wenig löslich, fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in wässerigem Alkohol. Schmeckt bitter. Wird von Emulsin sehr langsam angegriffen.

m-Bromsalicin.[5])[6])

$$C_{13}H_{17}BrO_7 + 2\,H_2O = C_6H_2(H)(Br)(H)(H)(\cdot CH_2OH)\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5 + 2\,H_2O$$

Bildung: Man tröpfelt Brom in eine wässerige Salicinlösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Vierseitige, seideglänzende Prismen. Schmelzp. 170° (nach Visser); 160° (nach Schmidt). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Wird von Emulsin in Glucose und Bromsaligenin zerlegt.

---

[1]) Piria, Annalen d. Chemie **56**, 52 [1845]. — Schmidt, Archiv d. Pharmazie **235**, 536 [1897].

[2]) Visser, Archiv d. Pharmazie **235**, 536 [1897].

[3]) Visser, Archiv d. Pharmazie **235**, 546 [1897].

[4]) Piria, Annalen d. Chemie **56**, 55 [1845].

[5]) Schmidt, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 516.

[6]) Visser, Archiv d. Pharmazie **235**, 544 [1897].

Tetracetyl-Bromsalicin.[1])

$$C_{21}H_{25}BrO_{11} = \begin{array}{l} \quad\cdot CH_2OH \\ H\langle\;\rangle \cdot O \cdot C_6H_7(CO \cdot CH_3)_4O_5 \\ Br\backslash\!/H \\ \quad H \end{array}$$

Bildung: Man kocht Bromsalicin mit Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße glänzende Krystallschuppen. Schmelzp. 148°.

Jodsalicin.[1])

$$C_{13}H_{17}JO_7 + 2\,H_2O = \begin{array}{l} \quad\cdot CH_2OH \\ H\langle\;\rangle \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 + 2\,H_2O \\ J\backslash\!/H \\ \quad H \end{array}$$

Bildung: Man behandelt Salicin in wässeriger Lösung mit Chlor-Jod.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, weiße Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Schmelzp. 192°.

Tetracetyl-Jodsalicin.[1])

$$C_{21}H_{25}JO_{11} = \begin{array}{l} \quad\cdot CH_2OH \\ H\langle\;\rangle \cdot O \cdot C_6H_7(CO \cdot CH_3)_4O_5 \\ J\backslash\!/H \\ \quad H \end{array}$$

Bildung: Beim Kochen von Jodsalicin mit Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße glänzende Krystallschuppen. Schmelzp. 119°. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Populin = Monobenzoylsalicin.

Mol.-Gewicht (mit Krystallwasser) 426.

Zusammensetzung (mit Krystallwasser) 56,34% C, 6,10% H und 37,56 % O.

$$C_{20}H_{22}O_8 + 2\,H_2O$$ [2]).

$$\begin{array}{l} \quad\cdot CH_2OH \\ H\langle\;\rangle O \cdot C_6H_{10}(CO \cdot C_6H_5)O_5 \\ H\backslash\!/H \qquad\qquad + 2\,H_2O \\ \quad H \end{array}$$

Vorkommen: Neben Salicin in der Rinde und den Blättern von Populus tremula[3]) und anderen Pappelarten. Ist auch in den Blattknospen von Populus nigra, P. pyramidalis und P. monolifera[4]) aufgefunden worden.

Bildung: Man schmilzt Salicin mit Benzoesäureanhydrid[5]) oder behandelt Salicin mit Benzoylchlorid[6]). — Man reduziert Benzoylhelicin mit Natriumamalgam[7]).

Darstellung: Man kocht das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, fällt das Filtrat mit Bleizucker, filtriert, entbleit das Filtrat durch H_2S und dampft ein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr feine Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Schmelzp. 180°. Linksdrehend. Spez. Gewicht 1,4257—1,4338 [8]). Löst sich in 1896 T. Wasser bei 9°, in 2420 T. bei 15°, in 42 T. bei 100°. In Alkohol leichter löslich als in Wasser, in Äther schwer löslich. Schmeckt süßlich.

---

1) Visser, Archiv d. Pharmazie **235**, 544 [1897].
2) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **81**, 245 [1852]; **96**, 375 [1855].
3) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. (II) **44**, 296 [1830].
4) Picard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 890 [1873].
5) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 5 [1870].
6) Dobbin u. White, Pharmac. Journ. [4] **19**, 233 [1904].
7) Schiff, Zeitschr. f. Chemie (II) **5**, 2 [1869].
8) Piria, Annales de Chim. et de Phys. (III) **44**, 368 [1855].

Konz. Schwefelsäure gibt eine amarantrote Lösung. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,3 oxydiert zu Benzoylhelicin, mit stärkerer Säure entstehen Nitrobenzoesäure und Oxalsäure. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser oder Kalkmilch in Salicin und Benzoesäure[1]). Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose, Saliretin und Benzoesäure gespalten[2]). Emulsin wirkt nicht ein; durch Berührung mit faulem Käse und Kreide wird das Glucosid in Glucose, Saligenin und Calciumlactat gespalten.

Helicin.

Mol.-Gewicht (mit Krystallwasser) 297,5.

Zusammensetzung (mit Krystallwasser) 52,44% C, 5,88% H und 41,68% O.

$$C_{13}H_{16}O_7 + \frac{3}{4} H_2O.$$

$$\begin{array}{llll} & \cdot CHO & & \\ H & \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 & & \\ H & H & & + \frac{3}{4} H_2O \\ & H & & \end{array}$$

Bildung: Wurde zuerst von Piria durch Oxydation von Salicin dargestellt[3]). Man übergießt in flachen Schalen oder Untertassen je 10 g Salicin mit 80 g verdünnter Salpetersäure (von 20° Bé), die mit etwas salpetriger Säure oder NO_2 versetzt ist, und filtriert nach 4—5 Stunden das gebildete Helicin ab. Dieses wird mit Äther gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert[4]). — Äquivalente Mengen von Acetochlorglucose und Salicylaldehydkalium werden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösungen kalt gemischt und 24 Stunden stehen gelassen. Man filtriert und dampft das Filtrat ein. Die ausgeschiedene Substanz wird aus Wasser umkrystallisiert[5]).

Physiologische Eigenschaften: Helicin per os gegeben, vermehrt die Menge der Ätherschwefelsäuren im Harn. Wird von Fröschen zerlegt. Eine Hydrolyse findet in der Niere und Leber statt; auch im Zellenbrei der Placenta[6]). Speichel und Magenfermente spalten dagegen nicht, wohl aber Fäulnis[7]). Fermentwirkung besitzen Extrakte aus einigen wirbellosen Tieren[8]), ferner einigen Pilzen wie Aspergillus niger[9]) und Polyporus Clusianus[10]). Emulsin hydrolysiert, Invertin dagegen nicht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, büschelig vereinigte Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Schmelzp. 174—175°. In wässeriger Lösung ist für $C = 1,35$ $[\alpha]_D^{20°} = -60,43°$[11]). Die Lösung in 50 proz. Alkohol zeigt für das Hydrat und $p = 3—9$ $[\alpha]_D^{20°} = -47,04°$[12]). Löslich in 64 T. Wasser bei 8°, sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen bzw. Druck 1480,5 bzw. 1480,8 Cal.[13]) Bildungswärme 297,2 Cal.[13]). Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Färbung. Helicin färbt eine Lösung von Rosanilin in überschüssiger schwefliger Säure rotviolett[14]). Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung erst nach Hydrolysierung.

Mit Natriumamalgam oder Zink und Schwefelsäure behandelt, wird es in Salicin verwandelt[15]). Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie beim Behandeln mit einigen Fermenten wird es in Glucose und Salicylaldehyd gespalten.

Derivate: Helicinnatriumbisulfit $C_{13}H_{16}O_7 \cdot NaHSO_3$[16]).

Weiße krystallinische, hygroskopische Masse.

---

[1]) Piria, Annales de Chim. et de Phys. (III) **34**, 280 [1852].

[2]) Schmidt, Annalen d. Chemie **119**, 92 [1861]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1648 [1879].

[3]) Piria, Annalen d. Chemie **56**, 64 [1845].

[4]) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 15 [1870].

[5]) Michael, Amer. Chem. Journ. **1**, 309 [1879]. — Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2260 [1879].

[6]) Kobert, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1939.

[7]) Grisson, Über das Verhalten der Glucoside im Tierkörper. Inaug.-Diss. Rostock 1887.

[8]) Kobert u. Fischer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 155 [1903].

[9]) Bourquelot, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **48**, 44 [1896].

[10]) Heut, Archiv d. Pharmazie **239**, 581 [1901].

[11]) Landolt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1600 [1885].

[12]) Sorokin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 329 [1888].

[13]) Fischer u. Loeben, Chem. Centralbl. **1901**, I, 895.

[14]) Tiemann u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1657 [1885].

[15]) Lisenko, Zeitschr. f. Chemie u. Pharmazie **1864**, 577.

[16]) Schiff, Annalen d. Chemie **210**, 126 [1881].

Isohelicin.

$C_{13}H_{16}O_7$ [1]).

Bildung: Entsteht durch Erhitzen von Helicin auf 180—185°. — Durch Befeuchten von Helicin mit 1 proz. Salpetersäure und mehrtägiges Liegenlassen an der Luft und darauffolgendes Erhitzen auf 110—115°. Unverändertes Helicin wird mit warmem Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gallertartige Masse. Nach dem Trocknen ein weißes, geschmackloses Pulver. Zersetzt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, kalter Kalilauge und Eisessig. Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glucose und Salicylaldehyd gespalten. Wandelt sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in normales Helicin um.

Glucosehelicin $C_{13}H_{16}O_7 \cdot C_6H_{12}O_6$ [2]).

Bildet sich beim Eintragen von Helicin in eine essigsaure Glucoselösung. — Amorph.

Tetracetylhelicin. [3])

$C_{21}H_{24}O_{11} = C_{13}H_{12}(C_2H_3O)_4O_7$.

Bildung: Bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Helicin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seidenglänzende Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 142° (korr.). In Benzol ist (0,3590 g Substanz in 6,3089 g Benzol) $[\alpha]_D^{20} = -23,48°$. In Aceton ist (0,6221 g in 5,6947 g Aceton) $[\alpha]_D^{20} = -37,15°$ [4]). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glucose, Salicylaldehyd und Essigsäure hydrolysiert.

Monobenzoylhelicin.

$C_{20}H_{20}O_8 = C_{13}H_{15}(COC_6H_5)O_7$.

Bildung: Beim Behandeln von 1 T. Populin mit 10 T. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,3) [5]). — Beim Behandeln von Helicin mit Benzoylchlorid [6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seidenglänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser, fast unlöslich in Äther. Wird von Natriumamalgam in Populin übergeführt. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und Magnesia in Benzoesäure und Helicin; beim Kochen mit Alkalien in Benzoesäure, Salicylaldehyd und Glucose. Emulsin wirkt nicht ein.

Tetrabenzoylhelicin. [6])

$C_{41}H_{32}O_{11} = C_{13}H_{12}(CO \cdot C_6H_5)_4O_7$.

Bildung: Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Helicin auf 160°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Flocken. Löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Helicinleucindisulfit $C_{13}H_{16}O_7 \cdot C_6H_{13}NO_2 \cdot H_2SO_3$ [7]).

Durch Eintragen von Leucin in eine mit SO_2 gesättigte, wässerige Helicinlösung. — Sirup.

m-Aminobenzoesaures Helicin [8]) $C_{20}H_{23}NO_9$. Man löst Amidobenzoesäure in warmer wässeriger Helicinlösung. Farblose Blättchen. Schmelzp. 142°.

Aminocuminsaures Helicin [8]) $C_{23}H_{29}NO_9$. Man löst 1 Mol. Helicin in 10 ccm Normalnatron und fügt die wässerige Lösung von 1 Mol. salzsaurer Aminocuminsäure zu. Kleine farblose Krystalle.

Aminosalicylsaures Helicin [8]) $C_{20}H_{23}NO_{10}$. Durch Mischung von in NaOH gelöstem Helicin mit in Wasser gelöster, salzsaurer Aminosalicylsäure. Zuerst farblose, dann röt-

---

1) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 318 [1881].
2) Schiff, Annalen d. Chemie **244**, 26 [1888].
3) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 23 [1870].
4) Fischer u. Slimmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2578 [1903].
5) Piria, Annalen d. Chemie **96**, 379 [1855].
6) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 23 [1870].
7) Schiff, Annalen d. Chemie **210**, 126 [1881].
8) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2032 [1879].

liche Krystalle. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — In diesen Verbindungen ist die Aminogruppe der Säuren nach dem Schema $—N = CH—$ mit der Aldehydgruppe des Helicins condensiert[1]).

Helicinaldoxim.[2])

$$C_{13}H_{17}NO_7 + H_2O = \begin{array}{l} \quad \cdot CH = NOH \\ H \diagup \diagdown \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ H \diagdown \diagup H \\ \quad H \end{array} + H_2O$$

Bildung: Aus einer alkoholischen Lösung von Helicin, Hydroxylamin und ein wenig Soda.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine weiße Nadeln. Schmelzpunkt 190°. Ziemlich löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Äther. Linksdrehend. Wird durch Emulsin in Glucose und Salicylaldoxim hydrolysiert.

Helicinphenylhydrazon.[2])

$$C_{19}H_{22}N_2O_6 = \begin{array}{l} \quad \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ H \diagup \diagdown \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ H \diagdown \diagup H \\ \quad H \end{array}$$

Bildung: Es entsteht, wenn man in wässeriger Lösung Helicin mit salzsaurem Phenylhydrazin gelinde erwärmt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet sich aus wässerigen Lösungen als weiße Masse aus, die an der Luft braun wird. Schmelzp. 187°. Die Auflösung in heißem Wasser ist tiefgelb gefärbt. Wird durch Emulsin in Glucose und o-Oxybenzylidenphenylhydrazin gespalten.

Helicinharnstoff[3]) $C_{15}H_{22}N_4O_8 = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von 2 T. Harnstoff und 5 T. krystallisiertem Helicin. Krystallpulver (aus abs. Alkohol). Löslich in $^1/_2$ T. kaltem Wasser, ziemlich wenig in abs. Alkohol.

Helicinthioharnstoff[4]) $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$. Farbloses Krystallpulver. In Wasser sehr leicht löslich.

Helicinanilid.[5])

$$C_{19}H_{21}NO_6 + H_2O.$$

Bildung: Durch Erwärmen von Helicin mit Anilin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes Pulver, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren zunächst in Glucose und Salhydranilid und dann in Anilin und Salicylaldehyd.

Helicindianilid[5]) $C_{25}H_{26}N_2O_5$. Entsteht, wenn Helicinanilid mit Anilin auf 100—120° erhitzt wird. — Gelbbraunes, amorphes Pulver.

Tetracetylhelicinanilid.[5])

$$C_{19}H_{17}(CO \cdot CH_3)_4NO_6.$$

Bildung: Durch Erhitzen von Tetracetylhelicin mit Anilin auf 80°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbweißes, sandiges Pulver. Löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Benzoylhelicindianilid[5]) $C_{13}H_{15}(C_7H_5O)(N \cdot C_6H_5)_2O_5$. Entsteht beim Erwärmen von Benzoylhelicin mit Anilin bei 150°. Braune Harzmasse.

---

1) Schiff, Privatmitteilung.
2) Tiemann u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1657 [1885].
3) Schiff, Gazetta chimica ital. **12**, 464 [1882].
4) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2561 [1881].
5) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 31 [1870].

Tetrabenzoylhelicindianilid[1]) $C_{13}H_{12}(C_7H_5O)_4(NC_6H_5)_2O_5$. Aus Tetrabenzoylhelicin und Anilin bei 150°. — Braune Harzkügelchen.

Helicintoluid[1]) $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Entsteht durch gelindes Erwärmen von Helicin und Toluidin.

Tetracetylhelicintoluid[1]) $C_6H_7(CO \cdot CH_3)_4O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_7H_7$. Beim Erwärmen von Tetracetylhelicin mit Toluidin. — Gelbliches Pulver. Löslich in warmem Alkohol, weniger in Äther, unlöslich in Wasser.

Tetrabenzoylhelicintoluid[1]) $C_{13}H_{12}(CO \cdot C_6H_5)_4(N \cdot C_7H_7)O_6$. Aus Tetrabenzoylhelici und Toluidin bei 100°. — Braunes, amorphes Pulver.

Helicinanilotoluid[1]) $C_{26}H_{28}N_2O_5$. Durch Kochen von Helicintoluid mit Anilin.

Tetracetylhelicinanilotoluid.[1])

$C_{34}H_{36}N_2O_9$.

Bildung: Entsteht beim Behandeln von Tetracetylanilid mit Toluidin bei 170°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgelbe, nicht krystallinische Substanz. Wird durch Kochen mit Magnesia in Helicin, Magnesiumacetat, Acetanilid und Acettoluid zersetzt.

Tetrabenzoylhelicinditoluid[1]) $C_{13}H_{12}(CO \cdot C_6H_5)_4(N \cdot C_7H_7)_2O_6$. Aus Tetrabenzoylhelizin und p-Toluidin bei 150°. — Fast schwarze, pechartige Masse.

Toluylendiaminhelicin[2]) $C_{33}H_{38}N_2O_{12}$. Aus Helicin und Toluylendiamin. — Orangefarbige Krystalle.

Benzidinhelicin[2]) $C_{38}H_{40}N_2O_{12}$. Krystallisierbare Verbindung, die sich leicht färbt.

d-Isodiphenyloxäthylaminhelicin.[3])

$C_{27}H_{29}NO_7$ = Benzolring (H, H, H, H) mit $\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ und $\cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHOH(C_6H_5)$

Bildung: Man vermischt die absolut alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle von d, l-Isodiphenyloxäthylamin und Helicin, verdunstet, fraktioniert im Vakuum und sammelt das zunächst ausgeschiedene Produkt auf.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln (aus abs. Alkohol). Schmelzp. 189°. $[\alpha]_D$ in alkoholischer Lösung = — 6,43° (p = 1,166). Löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform.

l-Isodiphenyloxäthylaminhelicin. Wird aus der Mutterlauge der vorhergehenden Verbindung erhalten. — Amorphe Masse. Schmelzp. 90°. Die alkoholische Lösung (p = 2,6185) zeigt $[\alpha]_D$ = —43,60°. Löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, sehr wenig löslich in Äther, Ligroin und Wasser. Hygroskopisch.

Helicincyanhydrin.[4])

$C_{14}H_{17}NO_7$ = Benzolring (H, H, H, H) mit $\cdot CH(OH) \cdot CN$ und $\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$

Bildung: Man behandelt 5 g Helicin mit 1,2 g Blausäure in wässeriger Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Quadratische Tafeln. Schmelzpunkt 176° (korr.). Leicht löslich in warmem Alkohol oder Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Blausäure und Helicin. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder bei der Behandlung mit Emulsin wird das Glucosid in Glucose, Salicylaldehyd und Blausäure hydrolysiert.

---

1) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 34 [1870].
2) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2559 [1881].
3) Erlenmeyer u. Arnold, Chem. Centralbl. **1905**, I, 339.
4) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 630 [1901].

Tetracetylhelicincyanhydrin.[1])

$$C_{22}H_{25}O_{10} \quad C_6H_4 \begin{cases} \cdot CH(OH) \cdot CN \\ \cdot O \cdot C_6H_7(CO \cdot CH_3)_4O_5 \end{cases}$$

Bildung: 28 g Tetracetylhelicin werden mit 17 ccm wasserfreier Blausäure übergossen, ein Tropfen alkoholisches Ammoniak wird hinzugefügt und die Lösung 24 Stunden stehen gelassen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, spießartige Krystalle. Schmelzp. 162° (korr.). Die Lösung in Aceton zeigt für 0,4540 g Substanz in 4,1744 g Aceton $[\alpha]_D^{20^\circ} = -24,32°$. Recht leicht löslich in Chloroform, Aceton und heißem Alkohol, in Äther und Benzol schwer, in Wasser und Ligroin fast unlöslich.

Tetracetylgluco-o-oxymandelsäureamid.[1])

$$C_{22}H_{27}NO_{12} = C_6H_4 \begin{cases} \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2 \\ \cdot O \cdot C_6H_7(CO \cdot CH_3)_4O_5 \end{cases}$$

Bildung: Man bringt 10 g Tetracetylcyanhydrin mit 1 Mol. Wasser im Einschmelzrohr zusammen, kühlt das Rohr durch flüssige Luft, leitet so lange trocknes Salzsäuregas ein, bis 15 ccm Säure verflüssigt sind, schmilzt, nachdem sich das Cyanhydrin gelöst hat, zu und läßt das Rohr $^3/_4$ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur liegen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Linsenförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp. 213° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und in Chloroform, in Ligroin unlöslich. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren erhält man o-Oxymandelsäure.

Gluco-o-oxyphenyl-Äthylcarbinol.[1])

$$C_{15}H_{22}O_7 = C_6H_4 \begin{cases} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{cases}$$

Bildung: Bei längerem Schütteln der Acetverbindung (s. unten) in wässerig-alkoholischer Lösung mit Barythydrat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver. Wird gegen 120° weich und schmilzt bei 145—150° unter Zersetzung. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in heißem Essigäther ziemlich schwer, in Äther unlöslich. Wird durch warme verdünnte Säuren oder durch Emulsin in Glucose und o-Oxyphenyläthylcarbinol hydrolysiert.

Tetracetylgluco-o-oxyphenyl-Äthylcarbinol.[1])

$$C_{23}H_{30}O_{11} = C_6H_4 \begin{cases} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ \cdot O \cdot C_6H_7(CO \cdot CH_3)_4O_5 \end{cases}$$

Bildung: Durch Behandeln von Tetracetylhelicin in trocknem Benzol mit Zinkäthyl unter Ausschluß der Luft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine viereckige Blättchen. Wird gegen 150° weich und schmilzt bei 156,5° (korr.). In Acetonlösung ist für 0,1642 g Substanz in 5,1046 g Aceton $[\alpha]_D^{20^\circ} = -30,10°$.

Gluco-o-cumaralkohol.[2])

$$C_{15}H_{20}O_7 + H_2O = C_6H_4 \begin{cases} \cdot CH = CH \cdot CH_2OH \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{cases} + H_2O$$

Bildung: Bei der Einwirkung 3 proz. Natriumamalgams auf in Wasser verteiltem Gluco-o-Cumaraldehyd.

[1]) Fischer u. Slimmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2575 [1903].
[2]) Tiemann u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1955 [1885].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, weiße Nadeln. Schmelzpunkt 115°. Verliert bei 108—109° das Krystallwasser. Etwas weniger löslich in kaltem Wasser als in heißem, leicht in Alkohol, nicht in Äther. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Wird durch Emulsin in Glucose und o-Cumaralkohol zerlegt.

Gluco-o-cumaraldehyd.[1])

$$C_{15}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_4\begin{cases}\cdot CH = CH \cdot CHO \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5\end{cases} + H_2O$$

Bildung: Durch Kondensation von Acetaldehyd und Helicin in schwach alkalischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 199°. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Linksdrehend. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in warmem, unlöslich in Äther. Färbt die Lösung des Rosanilins in überschüssiger schwefliger Säure rot. Wird durch verdünnte Säuren nur langsam, leichter durch Emulsin in Glucose und o-Cumaraldehyd gespalten.

Gluco-o-cumaraldoxim.[1])

$$C_{15}H_{19}NO_7 + 2\,H_2O = C_6H_4\begin{cases}\cdot CH : CH \cdot CH : NOH \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5\end{cases} + 2\,H_2O$$

Bildung: Man versetzt eine alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Gluco-o-Cumaraldehyd und salzsaurem Hydroxylamin mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion und läßt das Gemisch einige Tage stehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 230°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Äther.

Gluco-o-cumaraldehydphenylhydrazon.[1])

$$C_{21}H_{24}N_2O_6 = C_6H_4\begin{cases}\cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5\end{cases}$$

Bildung: Durch gelindes Erwärmen äquivalenter Mengen von Gluco-o-Cumaraldehyd und salzsaurem Phenylhydrazin in wässeriger Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, kaum krystallinische Masse. Schmelzp. 132°. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich.

Gluco-o-cumarsäuremethylketon.[1])

$$C_{16}H_{20}O_7 + H_2O = C_6H_4\begin{cases}\cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5\end{cases} + H_2O$$

Bildung: Es entsteht, wenn Helicin und Aceton aufeinander in schwach alkalischer Lösung einwirken.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 192°. In Wasser und Alkohol bei niedriger Temperatur schwer, beim Erwärmen leicht löslich. Verliert bei 100° sein Krystallwasser. Wird durch verdünnte Mineralsäuren in Glucose und o-Cumarsäuremethylketon hydrolysiert.

---

[1]) Tiemann u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1955 [1885].

Gluco-o-cumarsäuremethylketoxim.[1])

$$C_{16}H_{21}NO_7 = \text{(Benzolring } H, H, H, H\text{)} \begin{matrix} \cdot CH : CH \cdot C \cdot NOH \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \quad CH_3 \end{matrix}$$

Bildung: Aus einer schwach alkalischen, wässerig-alkoholischen Lösung von Gluco--Cumarsäuremethylketon und salzsaurem Hydroxylamin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, weiße Nadeln. Schmelzp. 173°. Bei gewöhnlicher Temperatur wenig, leichter beim Erwärmen in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich.

Gluco-o-cumarsäuremethylketonphenylhydrazon[1]) $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C \cdot (CH_3) = N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Es entsteht, wenn man Natriumacetat zu der wässerigen Lösung von Gluco-o-Cumarsäuremethylketon und salzsaurem Phenylhydrazin hinzusetzt. — Voluminöser Niederschlag.

Digluco-o-cumarketon.[1])

$$C_{29}H_{34}O_{13} + 4\,H_2O = \text{(H, H, H, H)} \begin{matrix} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \qquad C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot \\ \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot \end{matrix} \text{(H, H, H, H)} + 4\,H_2O$$

Bildung: Entsteht neben Gluco-o-Cumarsäuremethylketon bei der Kondensation von Helicin und Aceton in alkalischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 257°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. Wird in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe gelöst. Wird nicht von Emulsin, wohl aber durch verdünnte Säuren in Glucose und Di-o-Cumarketon gespalten.

α-Phenyl-o-glucocumarsäurenitril.

$$C_{21}H_{21}NO_6 = \text{(Benzolring } H, H, H, H\text{)} \begin{matrix} -CH : C \begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix} \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{matrix}$$

Bildung: Durch Kondensation des Helicins mit Benzylcyanid in mit Natriumäthylat[2]) oder Piperidin[3]) versetzter alkoholischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nädelchen. Schmelzp. 175—176° (korr.). $[\alpha]_D^{20°} = -8{,}81°$ (in Alkohol). Löslich in 90 T. kochenden Wassers, leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Chloroform und Ligroin. Wird durch verdünnte Säuren, aber nicht durch Emulsin hydrolysiert.

Gluco-o-cumarincarbonsäureester.[3])

$$C_{20}H_{26}O_{10} = \text{(Benzolring } H, H, H, H\text{)} \begin{matrix} \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{matrix}$$

Bildung: Durch Kondensation von Helicin und Malonsäureester in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Piperidin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp. 152°. $[\alpha]_D^{20°} = -7{,}02°$ (in Alkohol). Leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und Cumarincarbonsäure hydrolysiert; Emulsin wirkt nicht ein.

---

1) Tiemann u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1955 [1885].
2) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 629 [1901].
3) Hjelt u. Elving, Chem. Centralbl. **1903**, I, 89.

m-Chlorhelicin.[1])

$$C_{13}H_{15}ClO_7 = \text{H}\langle\text{benzene ring: }\cdot CHO,\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5,\ Cl,\ H,\ H\rangle$$

Bildung: Entsteht, wenn Chlor in eine gesättigte Helicinlösung eingeleitet wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Nadeln. Schmelzp. 166°. Fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in warmem Wasser und in Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit Emulsin oder Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und m-Chlorsalicylaldehyd.

Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Helicin erhielt Piria ein isomeres Chlorhelicin, das als körnige Masse ausfiel. Es löst sich nicht in Wasser und kaum in siedendem Alkohol. Wird nicht von verdünnten Säuren, Alkalien oder Emulsin angegriffen.

m-Bromhelicin.[2])

$$C_{13}H_{15}BrO_7 = \text{H}\langle\text{benzene ring: }\cdot CHO,\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5,\ Br,\ H,\ H\rangle$$

Bildung: Durch Oxydation des m-Bromsalicins mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,160. — Durch direkte Einwirkung von Brom auf Helicin scheint dieselbe Verbindung zu entstehen, wenngleich sehr verunreinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. In heißem Wasser und in Alkohol ziemlich löslich. Schmelzp. 160°.

Helicoidin.[3])

$C_{26}H_{34}O_{14}$.

Bildung: Es entsteht beim Auflösen von Helicin in Salpetersäure von 12° Bé, die Spuren von Stickoxyden enthält.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln. Wird durch verdünnte Säuren in Glucose, Salicylaldehyd und Saliretin, durch Emulsin in Glucose, Salicylaldehyd und Saligenin gespalten.

Octacetylhelicoidin.[4])

$C_{26}H_{26}(CO \cdot CH_3)_8O_{14}$.

Bildung: Durch Erwärmen von Helicoidin mit Essigsäureanhydrid auf 100°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Drüsenförmige Aggregate. Schmelzp. 80°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Chlorhelicoidin[2]) $C_{26}H_{32}Cl_2O_{14}$ (?). Entsteht, wenn Chlorsalicin mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,16 behandelt wird. — Gallertartige Masse. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose, Chlorsalicylaldehyd und Chlorsaliretin (?) gespalten.

Bromhelicoidin $C_{26}H_{32}Br_2O_{14}$ und

Jodhelicoidin $C_{26}H_{32}J_2O_{14}$ werden dem Chlorhelicoidin analog erhalten und zeigen ähnliche Eigenschaften.

Coniferin.

Mol.-Gewicht (mit Krystallwasser) 378.

Zusammensetzung (mit Krystallwasser) 50,79% C, 6,87% H und 42,34% O.

$$C_{16}H_{22}O_8 + 2\,H_2O$$

$$\text{benzene ring: }\cdot CH : CH \cdot CH_2OH,\ H,\ H,\ H,\ \cdot O \cdot CH_3,\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \quad + 2\,H_2O$$

---

[1]) Piria, Annalen d. Chemie **56**, 72 [1845]. — van Waveren, Archiv d. Pharmazie **235**, 565 [1897].
[2]) van Waveren, Archiv d. Pharmazie **235**, 561 [1897].
[3]) Piria, Annalen d. Chemie **56**, 69 [1845].
[4]) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 28 [1870].

Nach P. Klason[1]) ist im Coniferin der Rest $\cdot CH:CH \cdot CH_2OH$ in den Glycidrest

$$\cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$$
$$O$$

umgelagert.

Vorkommen: Im Cambialsaft der Coniferen[2]); in den verholzten Geweben der Zuckerrübe[3]); im Spargel[4]) und in der Schwarzwurzel (Scorzonera hispanica)[5]). In der Holzsubstanz unserer Holzgewächse[6]).

Darstellung: Im Frühjahr oder zu Anfang des Sommers werden frisch gefällte Stämme der Nadelhölzer in Stücke gesägt, worauf nach Entfernung der Rinde der Cambialsaft durch Abschaben gewonnen wird. Der Saft, wird aufgekocht, filtriert und auf $^1/_5$ eingedampft. Die abgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Wasser umkrystallisiert, oder auch wird die wässerige Lösung zunächst mit Bleizucker und Ammoniak von Verunreinigungen befreit[7]).

Physiologische Eigenschaften: Bei subcutaner Injektion von Coniferin tritt vanillingluconsaures Kalium im Harn auf[8]). Durch Extrakte aus manchen wirbellosen Tieren wird Coniferin in Glucose und Coniferylalkohol gespalten[9]). Hydrolyse rufen auch Fermente aus einigen Flechten[10]) und Pilzen hervor, wie aus Aspergillus niger[11]), Polyporus clusianus, Imbricaria saxatilis[12]); Emulsin hydrolysiert, dagegen nicht Invertin[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, atlasglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Schmelzp. 185°. Für die wasserfreie Verbindung ist in 0,6 proz. wässeriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = -66,90°$[14]). 100 T. kalten Wassers lösen 0,51 T. wasserfreies Coniferin; leicht löslich in heißem Wasser, wenig in starkem Alkohol, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter, wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und durch Bleiessig nicht gefällt. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter, allmählich in rot übergehender Farbe. Mit Phenol und konz. HCl befeuchtet, gibt Coniferin unter dem Einfluß des Lichtes eine intensiv blaue Färbung. Mit konz. Salzsäure für sich erwärmt, färbt sich Coniferin ebenfalls blau. Färbt die salzsaure Phloroglucinlösung tiefrot. Gibt mit Molischs Lösung eine schöne blaue Färbung. Liefert beim Behandeln mit CrO_3 in der Kälte Glucovanillin und mit Chromsäuregemisch Vanillin. Kaliumpermanganat bildet Glucovanillinsäure. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entstehen Glucose und harzartige Körper.

Derivate:

Tetracetylconiferin.[15])

$$C_{24}H_{30}O_{12} = C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)(CH : CH \cdot CH_2OH).$$

Bildung: Durch Kochen von entwässertem Coniferin mit Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallinisch. Schmelzp. 125 bis 126°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Äther, unlöslich in Wasser.

Tribenzoylconiferin.[16])

$$C_{16}H_{19}(C_7H_5O)_3O_8.$$

Bildung: Aus Coniferin, Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Schmelzp. 80°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton.

---

[1]) Klason, Svensk Kemisk Tidskrift **9**, 137 [1897].
[2]) Hartig, Jahrbuch f. Förster **1861**, 263. — Kübel, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 339.
[3]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 44 [1883].
[4]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3335 [1885].
[5]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3221 [1892].
[6]) Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 987 [1904].
[7]) Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 609 [1874].
[8]) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 438 [1905].
[9]) Kobert u. Fischer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 161 [1903].
[10]) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **7**, 577 [1898].
[11]) Bourquelot, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **47**, 578 [1895].
[12]) Heut, Archiv d. Pharmazie **239**, 581 [1901].
[13]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2985 [1894].
[14]) Wegscheider, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1600 [1885].
[15]) Tiemann u. Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1140 [1875].
[16]) Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 367 [1890].

Glucovanillylalkohol.[1])

$$C_{14}H_{20}O_8 + H_2O = C_6H_2(H)(H)(CH_2OH)(O \cdot CH_3)(O \cdot C_6H_{11}O_5) + H_2O$$

Bildung: Bei mehrtägigem Stehen einer wässerigen Lösung von Glucovanillin mit Natriumamalgam.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. Fängt bei 60—80° an sich zu zersetzen. Schmilzt bei 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Wird in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe gelöst. Linksdrehend. Wird durch Emulsin in Glucose und Vanillylalkohol gespalten.

Syringin.

Mol.-Gewicht (mit Krystallwasser) 390.

Zusammensetzung (mit Krystallwasser) 52,31% C, 6,67% H und 41,02% O.

$$C_{17}H_{24}O_9 + H_2O.$$

$$C_6(H)(H)(CH : CH \cdot CH_2OH)(CH_3 \cdot O)(O \cdot CH_3)(O \cdot C_6H_{11}O_5) + H_2O$$

Vorkommen: In Syringa vulgaris zuerst aufgefunden[2]); in Ligustrum vulgare[3])[4]), L. japonicum, L. lucidum, L. spicatum, Robinia pseudacacia[4]), Jasminium undiflorum und J. fruticans[5]). Der Flieder und die Liguster enthalten das Glucosid in der Rinde und den Blättern und zwar am reichlichsten im März[4])[6]). — Die Konstitution ist von Körner ermittelt[7]).

Darstellung: Die Syringarinde wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und eingedampft. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert[6]).

Physiologische Eigenschaften: Wird Syringin per os genommen, tritt Syringasäure im Harn auf, nach subcutaner Injektion aber ist nur Glucosyringasäure und Syringaglucuronsäure nachweisbar[8]). — Emulsin hydrolysiert zu Glucose und Syringenin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, sternförmig gruppierte Nadeln. Schmelzp. 191—192°. In wasserfreiem Zustande ist $[\alpha]_D = -17°$. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter. Löst sich in konz. Salpetersäure mit blutroter Farbe. Die mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure versetzten Lösungen färben sich dunkelblau, bei mehr Säure violett. Konz. Salzsäure gibt in der Kälte eine farblose Lösung, die beim Erhitzen blaue Flocken abscheidet.

Durch Oxydation mit Chromsäure in der Kälte verwandelt sich das Syringin in Glucosyringaaldehyd und bei Einwirkung von Kaliumpermanganat in Glucosyringasäure. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und Syringenin hydrolysiert.

Derivate:

Glucosyringaaldehyd.[9])

$$C_{15}H_{20}O_9 = C_6(H)(H)(CHO)(CH_3 \cdot O)(O \cdot CH_3)(O \cdot C_6H_{11}O_5)$$

Bildung: Bei der Oxydation einer wässerigen Lösung von Syringin mit Chromsäure.

---

1) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1597 [1885].

2) Millet, Annalen d. Chemie **40**, 320 [1841]; Bernays, Repertorium f. Pharmazie (II) **24**, 348 [1841].

3) Polex, Archiv d. Pharmazie [2] **17**, 75 [1839].

4) Vintilesco, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 145 [1906].

5) Vintilesco, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 529 [1906].

6) Kromayer, Archiv d. Pharmazie [2] **109**, 18 [1862].

7) Körner, Gazetta chimica ital. **18**, 209 [1888].

8) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 438 [1905].

9) Körner, Gazetta chimica ital. **18**, 209 [1888].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 162°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Emulsin oder verdünnte Säuren in Glucose und Syringaaldehyd gespalten.

Glucosyringaaldoxim.[1])

$$C_6H(H)_2(\cdot CH:NOH)(\cdot O\cdot CH_3)_2(\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5)$$

Farblose Nadeln (aus Wasser).

Glucosyringaaldehydphenylhydrazon.[1])

$$C_6H(H)_2(\cdot CH:NNHC_6H_5)(\cdot O\cdot CH_3)_2(\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5)$$

Feine, farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 156°.

Glucosyringasäure.[1])

$$C_{15}H_{20}O_8 + 2\,H_2O = C_6H_2(\cdot CO_2H)(\cdot O\cdot CH_3)_2(\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5) + 2\,H_2O$$

Vorkommen: In der Rinde von Robinia pseudacacia[2]). — Nach subcutaner Injektion von Syringin tritt Glucosyringasäure im Harn auf[3]).

Bildung: Bei der Oxydation von Syringin mit Kaliumpermanganat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln oder Prismen. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 208°, sonst höher. In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer und wird durch Bleisalze gefällt. Das Kalium- und Bariumsalz krystallisieren in Nadeln. Wird beim Behandeln mit Emulsin oder Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und Syringasäure gespalten.

Spiræin.

Mol.-Gewicht 284.

Zusammensetzung: 54,93% C, 5,63% H und 39,44% O.

$$C_{13}H_{16}O_7.$$

$$C_6H_4(\cdot CHO)(\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5)$$

Vorkommen: In der Wurzel von Spiræa kamschatica und in den oberirdischen, krautartigen Teilen von S. Ulmaria[4]).

Darstellung: Die Wurzelknollen werden zerschnitten und allmählich in stark kochendes Wasser oder in kochenden Alkohol eingetragen. Beim Eindampfen des Extraktes wird das Glucosid erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe Masse. Wird durch ein in Spiræa-Arten vorkommendes Enzym, Gaultherase, in Glucose und Salicylaldehyd gespalten. Emulsin wirkt nicht ein.

---

[1]) Körner, Gazetta chimica ital. **18**, 209 [1888].
[2]) Power, Chem.-Ztg. **25**, Ref, 527 [1901].
[3]) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 438 [1905].
[4]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenk. II, **5**, 425 [1899].

Salinigrin.[1])

Mol.-Gewicht 284.

Zusammensetzung: 54,93% C, 5,63% H und 39,44% O.

$$C_{13}H_{16}O_7.$$

$$\begin{array}{c} \cdot CHO \\ H \quad H \\ H \quad \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ H \end{array}$$

Vorkommen: In der Rinde von Salix discolor.

Darstellung: Man kocht die Rinde mit Wasser aus, konzentriert den Auszug, setzt Bleiacetat hinzu und kocht einige Minuten, entbleit das Filtrat durch Fällen mit H_2S und verdampft unter vermindertem Druck.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, krystallinische Substanz. Schmelzp. 195° (korr.). Löslich in 52,2 T. Wasser und in 218,2 T. Alkohol bei 15°. $[\alpha]_D^{15} = -87,3°$. Wird in d-Glucose und m-Oxybenzaldehyd hydrolysiert.

Glucovanillin.

Mol.-Gewicht (mit Krystallwasser) 302.

Zusammensetzung (mit Krystallwasser): 55,63% C, 7,28% H und 37,09% O.

$$C_{14}H_{18}O_8 + 2\,H_2O.$$

$$\begin{array}{c} \cdot CHO \\ H \quad H \\ H \quad \cdot OCH_3 \quad + 2H_2O \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{array}$$

Vorkommen: In der Samenschale und der Wurzel von Triticum repens[2]).

Bildung: Man mischt wässerige Lösungen von Coniferin und Chromsäure, läßt 5 Tage stehen, kocht mit Bariumcarbonat, filtriert, verdampft das Filtrat zum Sirup und fällt mit abs. Alkohol. Man dampft das Filtrat ein, löst den Rückstand in wenig abs. Alkohol und fällt mit abs. Äther[3]). — Man schüttelt Tetracetylglucovanillin (siehe unten) in wässeriger Lösung mit Barythydrat 20 Stunden lang, fällt überschüssigen Baryt mit CO_2 und dampft das Filtrat ein. Den Rückstand versetzt man mit heißem Alkohol und dampft das Filtrat ein[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Schmilzt nach Fischer bei 188—189° (korr.), nach Tiemann bei 192°. Für eine wässerige Lösung, die 0,9% wasserfreies Glucovanillin enthält, ist $[\alpha]_D^{20} = -88,63°$. Schmeckt bitter.

Natriumamalgam reduziert zu Glucovanillylalkohol, Kaliumpermanganat oxydiert zu Glucovanillinsäure. Wird von Emulsin oder verdünnten Säuren in Glucose und Vanillin gespalten.

Derivate:

Tetracetyl-glucovanillin.[4])

$$C_{22}H_{26}O_{12} = C_6H_7(CO \cdot CH_3)_4O_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CHO)(O \cdot CH_3).$$

Bildung: Lösungen von Acetobromglucose in Äther und Vanillin in n-Natronlauge werden gemischt und 3 Tage geschüttelt. Die in der wässerigen Schicht suspendierten Krystalle werden abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, lange Prismen. Schmelzp. 143—144° (korr.). Leicht löslich in Essigäther und Alkohol, schwer in Äther, in Wasser und Petroleumäther fast unlöslich.

---

[1]) Jowett, Proc. Chem. Soc. **16**, 89 [1901]. — Jowett u. Potter, Pharm. Journ. and Trans. IV, **15**, 157 [1902].

[2]) Rawton, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 797 [1897].

[3]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1595 [1885].

[4]) Fischer u. Raske, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1465 [1909].

Glucovanillinaldoxim.[1]

$$C_{14}H_{19}NO_8 + H_2O = \begin{array}{c} \cdot CH:NOH \\ H \quad H \\ H \quad \cdot O \cdot CH_3 \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{array} + H_2O$$

Bildung: Aus der alkoholischen Lösung von Glucovanillin, salzsaurem Hydroxylamin und ein wenig Sodalösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Wasser, unlöslich in Äther. Linksdrehend. Wird durch Emulsin in Glucose und Vanillinaldoxim gespalten.

Glucovanillinphenylhydrazon.[1]

$$\begin{array}{c} \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ H \quad H \\ H \quad \cdot O \cdot CH_3 \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{array}$$

Bildung: Durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von Glucovanillin und salzsaurem Phenylhydrazin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallinische Masse. Schmelzp. 195°. Sehr wenig löslich in kaltem, besser in warmem Wasser, leicht in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. Wird durch Emulsin in Glucose und Vanillinphenylhydrazon gespalten.

Glucovanillinsäure.[2]

$$C_{14}H_{18}O_{19} + H_2O = \begin{array}{c} \cdot CO_2H \\ H \quad H \\ H \quad \cdot O \cdot CH_3 \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{array} + H_2O$$

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von Coniferin mit Kaliumpermanganatlösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, prismatische Krystalle. Schmelzp. 211—212°. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Die Salze der Säure sind, mit Ausnahme des Bleisalzes, in Wasser leicht löslich. Emulsin und verdünnte Säuren spalten das Glucosid in Glucose und Vanillinsäure. Auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Vanillinsäure gebildet.

Tetracetylglucovanillinsäure.[3]

$$C_{22}H_{26}O_{18} = C_6H_7(CO \cdot CH_3)_4O_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot (O \cdot CH_3)(CO_2H).$$

Bildung: Durch Erhitzen von Glucovanillin mit Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zarte, weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt 181—182°. Fast gar nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser löslich, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und in Äther, sehr leicht in siedendem Alkohol.

Glucoferulaaldehyd.[4]

$$C_{16}H_{20}O_{18} + 2\,H_2O = \begin{array}{c} \cdot CH:CH \cdot CHO \\ H \quad H \\ H \quad O \cdot CH_3 \\ \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{array} + 2\,H_2O$$

Bildung: Durch Kondensation von Glucovanillin mit Acetaldehyd in schwach alkalischer Lösung.

---

[1]) Tiemann, u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 18, 1657 [1885].
[2]) Tiemann u. Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 8, 515 [1875].
[3]) Tiemann u. Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 8, 1140 [1875].
[4]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 18, 3481 [1885].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 200—202°. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Linksdrehend. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Die wässerige Lösung gibt mit Rosanilin in schwefliger Säure eine Rotfärbung.

Glucoferulaaldoxim.[1])

$$C_{16}H_{21}NO_8 = C_6H_2H_2\begin{cases}\cdot CH:CH\cdot CH:NOH\\ \cdot O\cdot CH_3\\ \cdot O\cdot C_6H_{11}O_5\end{cases}$$

Bildung: Aus der alkoholischen Lösung von Glucoferulaaldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und etwas Soda bei längerem Stehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. Schmelzp. 163°. Schwer in kaltem Wasser löslich, leichter in Alkohol, nicht in Äther.

Glucoferulaaldehydphenylhydrazon[1])

$$C_{22}H_{26}N_2O_7 = C_6H_3\begin{cases}CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ O\cdot CH_3\\ O\cdot C_6H_{11}O_5\end{cases}$$

Aus Glucoferulaaldehyd und salzsaurem Phenylhydrazin. — Gelbes Pulver. Schmelzp. 212°. In Alkohol leicht löslich, in Äther und Wasser nahezu unlöslich.

Glucoferulasäuremethylketon.[1])

$$C_{17}H_{22}O_8 + 2\,H_2O = C_6H_2H_2\begin{cases}\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3\\ \cdot O\cdot CH_3\\ \cdot O\cdot C_6H_{11}O_5\end{cases} + 2\,H_2O$$

Bildung: Durch Kondensation von Glucovanillin und Aceton in schwach alkalischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 207°. Linksdrehend. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

Glucoferulasäuremethylketoxim.[1]) Aus freiem Hydroxylamin und Glucoferulasäuremethylketon. Nicht näher untersucht.

Glucoferulasäuremethylketonphenylhydrazon.[1]) Aus salzsaurem Phenylhydrazin, Glucoferulasäuremethylketon und Natriumacetat. — Hellgelber Niederschlag.

Picein.[2])

Mol.-Gewicht (mit Krystallwasser) 316.

Zusammensetzung (mit Krystallwasser): 57,37% C, 6,04% H, 37,49% O.

$$C_{14}H_{18}O_7 + H_2O.$$

$$C_6H_4\begin{cases}\cdot CO\cdot CH_3\ ^{2)}\\ O\cdot C_6H_{11}O_5\end{cases} + H_2O$$

Vorkommen:[2]) In den frischen Trieben von Pinus Picea.

Darstellung: Die zerkleinerten Nadeln werden mit einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat ausgekocht, der Auszug zuerst mit neutralem, dann mit ammoniakalischem Bleiacetat gefällt und die letztere Fällung mit H_2SO_4 zerlegt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismatische seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 194°. In wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D^{15°} = -84°$ (p = 2,50 g; v = 60 ccm). Leicht

1) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3481 [1885].

2) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 944 [1894].

löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, weniger in der Kälte, unlöslich in Äther und Chloroform. Wird aus seinen Lösungen von $MgSO_4$ gefällt. Schmeckt bitter. Konz. H_2SO_4 löst mit rotbrauner Farbe. Emulsin und heiße verdünnte Säuren hydrolysieren zu Glucose und Piceol nach der Gleichung: $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_8O_2$.

Derivate: Piceinblei $C_{14}H_{14}Pb_2O_7$.

Tetracetylpicein

$C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7$.

Bildung: Durch Erhitzen von Picein mit Essigsäureanhydrid und ein wenig Zinkchlorid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallinisch. Schmelzp. 170°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Iridin.

Mol.-Gewicht 522.

Zusammensetzung: 55,17% C, 4,98 %H und 39,85% O.

$C_{24}H_{26}O_{13}$

```
CH3 · O ·   H                 O ·  O · CH3
CH3 · O · <     > · CH2 · C · CO · <     >O · C6H11O5
          H   H                  O ·    H
```

Vorkommen: In den trocknen Wurzelknollen von Iris florentina[1][2].

Darstellung: Man versetzt den mit Alkohol bereiteten Auszug aus 10 kg gepulverten Veilchenwurzeln unter Umrühren mit 2 l lauwarmen Wassers und 1 l eines Gemenges aus Aceton und Chloroform von 0,950 Vol.-Gewicht. Die dann ausgeschiedenen Flocken werden abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen bei 100° noch mit Äther und Ligroin gewaschen und dann aus siedendem verdünnten Alkohol (1 Vol. 90proz. Alkohols auf 2 Vol. Wasser) umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine weiße Nadeln. Schmelzp. 208°. 100 ccm Wasser lösen bei Zimmertemperatur ca. 0,2 g, 100 ccm Aceton ca. 3 g. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Wird von verdünnter alkoholischer Schwefelsäure bei 80—100° in d-Glucose und Irigenin, $C_{18}H_{16}O_8$, zerlegt.

Salze: $C_{24}H_{25}K_3O_{14}$ und $C_{24}H_{25}Na_3O_{14}$ entstehen, wenn man in absolut alkoholischer Lösung Iridin mit überschüssigem K-Äthylat bzw. Na-Äthylat zusammenbringt. Kaum krystallinische, sehr hygroskopische Masse.

$C_{24}H_{26}K_2O_{14}$ und $C_{24}H_{26}Na_2O_{14}$ werden erhalten, wenn Iridin mit 3 Mol. oder weniger K- bzw. Na-Äthylat versetzt wird.

Gaultherin.

Mol.-Gewicht (mit Krystallwasser) 332.

Zusammensetzung (mit Krystallwasser): 50,60% C, 6,02% H und 43,38% O.

$C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$

```
      · CO2CH3
   H    H
                     + H2O
   H    O · C6H11O5
     H
```

[1] Laire u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2010 [1893].

[2] Charon u. Zamanos, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 741 [1901].

Vorkommen: Neben einem Enzym[1]), Gaultherase oder Betulase, in Betula lenta[2]), Gaultheria procumbens[3]), G. punctata[4]) und G. leucocarpa[5]); in den Wurzeln, Rhizomen und unteren Teilen des Krautes von Spiraea ulmaria, S. filipendula, S. palmata und (von Spiraein begleitet) in S. kamschatica[1]); in Monotropa hippopitys[4])[6]); in einigen Polygala-[4]) und Erythroxylonarten[4])[7]).

Darstellung: Die Wurzelknollen von Spiraea filipendula werden ohne Zerquetschung der Gewebe in Scheiben geschnitten und diese allmählich in stark kochendes Wasser oder in kochenden Alkohol eingetragen. Die Lösung wird dann eingedampft und die ausgeschiedene Substanz umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, bitterschmeckende Nadeln. Kein deutlicher Schmelzpunkt. Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig; fast unlöslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst Gaultherin mit blaßrosa Färbung, die bald in Braun und schließlich in Schwarz übergeht.

Die wässerige Lösung reduziert beim Kochen die Fehlingsche Lösung. Wird durch Gaultherase, warme verdünnte Mineralsäuren oder durch Erhitzen seiner wässerigen Lösung auf 130—140° in Glucose und Salicylsäuremethylester hydrolysiert. Emulsin wirkt nicht ein.

Fabianaglycotannoid.

$C_{16}H_{18}O_9$.

```
                     H  O
C6H11O5 · O · /\/\CO
              |  |       8)
CH3 · O ·     \/\/CH
                     H  CH
```

Vorkommen: In den Blättern von Fabiana imbricata[9]).

Darstellung: Die Blätter werden zuerst mit Chloroform und dann mit heißem Wasser extrahiert. Aus den wässerigen Auszügen werden die Pektinstoffe mit Alkohol ausgeschieden, worauf das Filtrat eingedunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol aufgenommen wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes, hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer. Die konzentrierte wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat einen gelblichweißen, flockigen Niederschlag; nach einiger Zeit, oder sofort beim Erwärmen oder Zusatz von NH_3, tritt Reduktion unter Spiegelbildung ein. In den verdünnten Lösungen erzeugt Ferrichlorid eine grüne Färbung, welche auf Zusatz von Natriumcarbonat in Blutrot übergeht. Alkoholische Kupferlösung wird beim Erwärmen kräftig reduziert. Sintert bei 80°, bläht sich zwischen 100—110° etwas auf. Die auf 105° erhitzte Verbindung wird von Ferrichlorid nicht gefärbt. Bei der Destillation der mit Kalilauge versetzten wässerigen Lösung wird ein Destillat erhalten, welches beim Erwärmen mit Kalilauge und Jod-Jodkalium eine reichliche Abscheidung von Jodoform liefert. Bariumhydroxyd erzeugt einen hochgelben, Bromwasser einen hellorangegelben Niederschlag. Wird von verdünnter Schwefelsäure in einen inaktiven Zucker- und Chrysatropasäure (4-Oxy-5-Methoxy-cumarin) gespalten.

Salze: $C_{16}H_{18}O_{10}Pb + H_2O$ entsteht aus der wässerigen Lösung des Glucosids und Bleiacetat. — Hochgelbes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren und Alkalien. — $C_{16}H_{18}O_{10}Cu + H_2O$. Aus der alkoholisch-ätherischen Lösung des Tannoids und der alkoholischen Lösung von Kupferacetat. Niederschlag. Nach dem Trocknen ein olivgrünes Pulver.

---

[1]) Schneegans, Pharmaz. Centralhalle **38**, 27 [1897]. — Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II, **5**, 425 [1899].
[2]) Proctor, Amer. Journ. of Pharmacy **15**, 249 [1844].
[3]) Schneegans u. Gerock, Archiv d. Pharmazie **232**, 437 [1894].
[4]) Wenigstens Gaultheriaöl.
[5]) Köhler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 246 [1879].
[6]) Bourquelot, Compt. rend. **119**, 802 [1874].
[7]) Kromers u. James, Pharmac. Review **16**, 100 [1898].
[8]) Nierenstein, Chem. Centralbl. **1906**, I, 941.
[9]) Kunz-Krause, Archiv d. Pharmazie **237**, 29 [1899].

Glucogallin.[1])

Mol.-Gewicht 332.

Zusammensetzung: 46,99% C, 4,82% H und 48,19% O.

$$C_{13}H_{16}O_{10}.$$

$$\left[\begin{array}{cc} & \cdot CO_2H \\ - & - \\ H & H \end{array}\right] \begin{array}{l} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ :(OH)_2 \end{array}$$

Vorkommen: Im chinesischen Rhabarber.

Darstellung: Man extrahiert den Rhabarber, fein zerschnitten, mit kaltem Aceton, versetzt den Auszug mit Äther und dekantiert nach einigem Stehen. Man destilliert den Äther von der Flüssigkeit ab, fällt mit Benzol, löst die Fällung in Aceton und fällt nochmals. Die letzte Fällung wird mit dem gleichen Gewicht Aceton behandelt und schließlich aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, monokline Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. Löslich in 80 proz. Alkohol, Methylalkohol und Wasser, sehr wenig in Aceton, Äther und abs. Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroleumäther. Leicht löslich in Alkalien mit brauner Farbe. Gibt mit Ferrisalzen eine dunkelblaue, mit Cyankalium ein ehellrote Färbung. Die wässerige Lösung wird durch Bleiacetat oder Brechweinstein gefällt. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in d-Glucose und Gallussäure gespalten.

Tetrarin.

$$C_{32}H_{32}O_{12}.$$

Vorkommen: Im chinesischen Rhabarber, begleitet von Glucogallin[2]).

Darstellung: Der Rhabarber wird mit Aceton extrahiert, die Lösung zum Teil konzentriert und mit Äther versetzt. Die eventuelle Fällung wird abfiltriert, der Äther vom Filtrat abdestilliert und der Rückstand mit Benzol versetzt. Vom neuen Filtrat wird der Aceton und der größte Teil des Benzols abdestilliert. Die dadurch erhaltene Fällung wird mit warmem Wasser behandelt, in Aceton gelöst, die Lösung mit Äther versetzt, filtriert, der Äther vom Filtrat abdestilliert, der Rückstand in Aceton gelöst und mit Benzol gefällt. Wird aus Essigäther umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Krystalle. Schmelzp. 204—205° unter Zersetzung. Leicht löslich in 80 proz. Alkohol, Methylalkohol und Aceton, weniger löslich in abs. Alkohol und Essigäther, unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Petroleumäther. Löslich in Alkalien und Ammoniak. Wird durch längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Glucose, Gallussäure, Zimtsäure und Rheosmin, $C_{10}H_{12}O_2$, gespalten.

Skimmin.

$$C_{15}H_{16}O_8 + H_2O.$$

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad\quad\quad H \quad O \\ C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot \diagup\diagdown \quad \diagdown CO \\ \quad\quad\quad\quad H\diagdown \diagup \quad \diagup CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad H \quad CH \end{array} + H_2O\,(?)$$

Vorkommen: In Skimmia japonica[3]).

Darstellung: Man zieht die Pflanze mit Alkohol aus und versetzt die Lösung mit Wasser, ein Harz scheidet sich aus. Beim Eindampfen des Filtrats krystallisiert das Glykosid aus.

---

1) Gilson, Bulletin de l'Acad. Royale de Médecine de Belg. [4] **16**, 831 [1902].

2) Gilson, Bulletin de l'Acad. Royale de Médecine de Belg. [4] **16**, 855 [1902].

3) Eykman, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **3**, 204 [1884].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose lange Nadeln. Schmelzp. 210°. In kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und in Alkohol leichter löslich, kaum in Äther und Chloroform. Löst sich in Alkalien mit blauer Fluorescenz. Gibt mit basischem Bleiacetat eine Fällung. Wird durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in einen rechtsdrehenden Zucker ($[\alpha] = +24° 5'$) und Skimmetin (wahrscheinlich 4-Oxycumarin) gespalten.

Äsculin.

Mol.-Gewicht (mit Krystallwasser) 376.

Zusammensetzung (mit Krystallwasser): 47,87% C, 5,32% H und 46,81% O.

$$C_{15}H_{16}O_9 + 2\,H_2O.$$

$$\left[\begin{array}{rccc} & \text{H} & & \\ HO\cdot & — & \cdot CH = & CH \\ & & & | \\ C_6H_{11}O_5\cdot O\cdot & — & \cdot O & CO \\ & \text{H} & & \end{array}\right] + 2\,H_2O$$

Vorkommen: In der Rinde von Aesculus hippocastanum [1]), namentlich im März vor dem Aufbruch der Knospen [2]), in der Rinde von Hymenodictum excelsum [3]). Nach Robbins in der Wurzel von Gelsemium sempervirens [4]); Schmidt fand doch nur β-Methyläsculetin [5]).

Darstellung: Man kocht Roßkastanienrinde mit Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleizucker, filtriert und entbleit das Filtrat durch Fällen mit H_2S [1]). — Man zieht die Rinde mit verdünntem Alkohol aus, verdunstet die Lösung zur Trockne, vermischt den Rückstand mit Tonerde und erschöpft dann mit Alkohol. Das ausgeschiedene Äsculin wird aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert [6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Prismen. Verliert bei 120—130° das Krystallwasser und schmilzt nach Zwenger bei 160° [7]), nach Schiff bei 205° [8]). Zerfällt bei 230° in Äsculetin und Glucosan. Löslich in 672 T. Wasser bei 10,5°, in 576 T. bei 25°; in 25 T. siedenden Alkohols (spez. Gewicht = 0,798) [9]). Löslich in Essigäther und Eisessig, kaum in abs. Äther. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer und zeigt eine blaue Fluorescenz, die noch bei einer Verdünnung von $\frac{1}{15\cdot 10^6}$ sich erkennen läßt. Die Fluorescenz wird von Säuren aufgehoben, von Alkalien aber verstärkt. Die wässerige Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Reduziert nach längerem Kochen Fehlingsche Lösung. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Glucose und Äsculetinsäure ein [10]). Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und Äsculetin hydrolysiert.

Hydrolyse erfolgt auch beim Behandeln mit Emulsin, Aspergillus niger [11]) und Extrakten aus einigen wirbellosen Tieren [12]). Spaltung rufen der Milchsaft aus Euphorbia lathyrus und Euph. palustris hervor, weiter Bacillus coli communis, B. aërobacter aërogenes und B. acidoaromaticus [13]).

Derivate: $(C_{15}H_{16}O_9)_2\cdot Mg(OH)_2$. Gelb. Leicht löslich in Wasser.

Pentacetyläsculin [14]) $C_{15}H_{11}O_9(C_2H_3O)_5 + H_2O$. Durch Erhitzen von Äsculin mit Essigsäureanhydrid. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 130°.

[1]) Minor, Brandes Archiv d. Pharmazie **38**, 130 [1830].
[2]) Jonas, Annalen d. Chemie **15**, 266 [1836].
[3]) Broughton, Pharm. Journ. and Trans. (3) **9**, 418 [1868].
[4]) Sonnenschein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1182 [1876].
[5]) Schmidt, Archiv d. Pharmazie **236**, 324 [1898].
[6]) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **23**, 4 [1857
[7]) Zwenger, Annalen d. Chemie **90**, 65 [1854].
[8]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 303 [1881].
[9]) Trommsdorff, Annalen d. Chemie **14**, 200 [1835].
[10]) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **20**, 351 [1856].
[11]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 693 [1895].
[12]) Kobert u. Fischer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 163, [1903].
[13]) Van der Leck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. **17**, II, 480, 644 [1906].
[14]) Schiff, Annalen d. Chemie **161**, 73 [1872].

Pentabenzoyläsculin[1]) $C_{15}H_{11}O_9(CO \cdot C_6H_5)_5$. Aus Benzoylchlorid und Äsculin. — Warzen. Nicht löslich in Wasser, sehr wenig in Äther, leicht in Alkohol.

Trianiläsculin[2]) $C_{15}H_{16}O_6(N \cdot C_6H_5)_3$. Aus Anilin und Äsculin.

Trianiläsculinchloroplatinat $(C_{33}H_{31}N_3O_6)_2H_2PtCl_6$.

Dibromäsculin.[3])

$C_{15}H_{14}Br_2O_9$.

Bildung: Durch allmähliches Versetzen einer kaltgehaltenen Lösung von Äsculin in Eisessig und Brom.

Eigenschaften: Kleine Nadeln. Schmelzp. 193—195°. In Alkohol schwer und in fast allen übrigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Dibrompentacetyläsculin[3]) $C_{15}H_9(C_2H_3O)_5BrO_9$. Durch Acetylierung von Dibromäsculin. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 203—206°.

Hydräsculin[4]). Es entsteht beim Behandeln von Äsculin mit Natriumamalgam. — Amorph. Äußerst leicht in Wasser löslich. Wird aus der wässerigen Lösung durch abs. Alkohol flockig gefällt. Wird durch Erwärmen mit Salzsäure in Glucose und Hydräsculetin, $C_{18}H_{14}O_8$, gespalten.

Scopolin.

$C_{22}H_{28}O_{14}$ (?).

Vorkommen: In der Wurzel von Scopolia japonica[5]) und Sc. atropoides[6]).

Darstellung: Die Wurzel wird mit Alkohol extrahiert, der Auszug mit Bleioxyd behandelt, eingedampft und der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Aus der Lösung scheidet sich nach längerem Stehen das Glucosid aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. Schmelzp. 218°. Ziemlich leicht in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol löslich, unlöslich in Äther und Chloroform. Zerfällt durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glucose und Scopoletin, Methyldioxycumarin,

$$\left[C_6H_2 \begin{matrix} \cdot CH = CH \\ | \\ -O-CO \end{matrix} \right] \begin{matrix} \cdot OCH_3 \\ \cdot OH \end{matrix}$$

Fraxin.

$C_{16}H_{18}O_{10}$

$$\begin{matrix} CH_3O \\ HO - \\ C_6H_{11}O_5 \cdot O \end{matrix} C_6H \begin{matrix} CH = CH \\ | \\ O - CO \end{matrix}$$

Vorkommen: In der Rinde von Fraxinus excelsior[7]), Aesculus- und Pavia-Arten[8]).

Darstellung: Das wässerige Dekokt der Eschenrinde wird mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der zweite Niederschlag wird mit H_2S zersetzt und die wässerige Flüssigkeit zum Sirup eingedampft. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Glucosid wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln. Schmilzt bei 320° unter Zersetzung. In kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. Die Lösungen zeigen eine blaue Fluorescenz, die bei Gegenwart von Alkalien stärker hervortritt, auf Zusatz von Säuren verschwindet. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Fraxin in Glucose und Fraxetin.

---

1) Schiff, Annalen d. Chemie **161**, 73 [1872].
2) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 366 [1870].
3) Liebermann u. Knietsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1594 [1880].
4) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **57**, II, 693 [1868].
5) Eykman, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **3**, 177 [1884].
6) Siebert, Archiv d. Pharmazie **28**, 143. — Schmidt, Archiv d. Pharmazie **28**, 437 [1890].
7) Salm-Horstmar, Poggendorffs Annalen **100**, 607 [1857]; **107**, 327 [1859].
8) Stokes, Journ. Chem. Soc. **12**, 126 [1859].

b) Aglykon mit nicht bekannter Konstitution.

Absinthiin.

Mol.-Gewicht[1]): Gefunden als Mittel aus 2 Bestimmungen 260; berechnet 264.

Zusammensetzung[1]): Gefunden als Mittel aus 4 Analysen 67,83% C und 7,82% H; berechnet aus $C_{15}H_{20}O_4$ 68,16% C, 7,61% H und 24,24% O.

$C_{15}H_{20}O_4$ (?).

Vorkommen: In der Wermutpflanze, Artimisia absinthium[2]).

Darstellung: Man extrahiert die getrockneten und gepulverten Blätter mit Äther, erschöpft die eingedampfte Lösung mit Chloroform, verdunstet das Chloroform, löst den Rückstand in Alkohol, versetzt die Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung, entbleit das Filtrat und digeriert mit frischgefälltem Aluminiumhydroxyd. Die filtrierte Lösung hinterläßt beim Verdunsten eine gelbliche Masse, die aus der alkoholischen Lösung fraktioniert gefällt wird. Die letzte Fraktion enthält das Glucosid, das man aus abs. Alkohol umkrystallisiert[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine prismatische, seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 68°[1]). Kaum löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther. Schmeckt intensiv bitter. Konz. H_2SO_4 löst mit bräunlicher Farbe, die bald grünlichblau und nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser prächtig dunkelblau wird. Heiße verdünnte Schwefelsäure spaltet in Glucose, in einen nicht näher untersuchten flüchtigen Bestandteil und in einen harzartigen Körper, $C_{21}H_{26}O_6$ [2]) (Senger).

Das harzartige Spaltungsprodukt verhält sich chemisch wie eine aromatische Oxysäure. Ist in Alkohol und verdünnten Alkalien leicht löslich; die alkalische Lösung wird durch Säuren wieder gefällt. Mit Acetylchlorid entsteht eine Monoacetylverbindung $C_{21}H_{25}O_6(OC_2H_3)$, als eine goldbraune feste Masse. Bei der Kalischmelze wird Phloroglucin gebildet. Die trockne Destillation mit Zinkstaub liefert Methan und ein fluorescierendes Öl. Die Oxydation mit Kaliumdichromat erzeugt Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, mit konz. Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure.

Adonin.

Mol.-Gewicht: Die aufgestellte Formel verlangt 472.

Zusammensetzung: 61,01% C, 8,48% H, 30,51% O.

$C_{24}H_{40}O_9$.

Vorkommen: In den Wurzeln von Adonis amurensis[3]).

Darstellung: Die lufttrocknen zerkleinerten Wurzeln werden mit 90 proz. Alkohol in der Hitze ausgezogen[3]).

Physiologische Eigenschaften: Die physiologische Wirkung ist die gleiche wie die des Adonidins, jedoch weit schwächer[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes Pulver von bitterem Geschmack. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung wird durch Pikrinsäure, Meyers Reagens, Goldchlorid und Gerbsäure gefällt. Mit konz. Salpetersäure färbt sich das Adonin indigoblau. — Bei der Spaltung mit verdünnter HCl wurde neben einem amorphen Körper ein Zucker erhalten, welcher anscheinend Glucose war[3]).

Adonidin.

Mol.-Gewicht: Die Formel verlangt 500.

Zusammensetzung: 60,00% C, 8,00% H, 32,00% O.

$C_{25}H_{40}O_{10}$.

Vorkommen: In den Stengeln, Blättchen[5]), Rizomen und Wurzeln von Adonis vernalis L.[6]) und Adonis aestivalis[7]). Wahrscheinlich auch in Adonis Cupaniana.

[1]) Bourcet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 537 [1898].
[2]) Mein, Annalen d. Chemie **8**, 61 [1833]. — Kromayer, Archiv d. Pharmazie **158**, 129 [1861]. — Senger, Archiv d. Pharmazie **230**, 94 [1892].
[3]) Tahara, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2579 [1891].
[4]) Inoko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2581 [1891].
[5]) Mordagne, Pharm. Journ. and Trans. [3] **16**, 145 [1885].
[6]) Cervello, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 235 [1882].
[7]) Kromer, Archiv d. Pharmazie **234**, 458]1896].

Darstellung: Die lufttrocknen Pflanzen werden mit Alkohol bei einer Temperatur von ca. 60° extrahiert[1]).

Physiologische Eigenschaften: Adonidin wirkt herzlähmend und ist als Digitalisersatzmittel empfohlen worden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes, amorphes Pulver, von stark bitterem Geschmack. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Benzol. Konz. Salpetersäure färbt rot, dann verblassend. Über weitere Farbenreaktionen s. Dragendorff[2]). — Durch verdünnte Mineralsäuren wird es in einen Körper, der Fehlingsche Lösung reduziert und in eine farblose, harzähnliche Substanz gespalten. Die wässerige Lösung des Adonidins wird durch Gerbsäure gefällt, während Pikrinsäure und Meyers Reagens keine Fällung hervorbringen[1])[3]).

Angosturin.

Vorkommen: In der Rinde von Cusparia trifoliata[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Glucosid ist nicht rein dargestellt worden. Kocht man die von Alkaloid und Bitterstoff befreite Rinde mit Wasser aus, erhält man eine fluorescierende Lösung. Die Fluorescenz wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhöht. Essigsaures Blei fällt aus der Lösung das Spaltungsprodukt als graubraunen Niederschlag, der durch Umkrystallisieren ein hellgelbes, krystallinisches Pulver gibt. Das Bleisalz ist von der Zusammensetzung $Pb(C_8H_{11}O_6)_2 + 4 H_2O$. Die von der Bleiverbindung befreite Flüssigkeit zeigt Glucosereaktion, reduziert Fehlingsche Lösung und gibt mit Phenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag.

Apocynein.

Vorkommen: In der Wurzel von Apocynum cannabinum L.[5]).

Darstellung: Die Darstellung und Reinigung geschieht in ähnlicher Weise wie bei den Oleanderglucosiden.

Physiologische Eigenschaften: Wird in Amerika als Emeticum und Drasticum benutzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In seinen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen ist das Glucosid dem Neriin und dem Digitalein ähnlich.

Araliin.

Vorkommen: In der Rinde von Aralia spinosa L.[6]).

Darstellung: Man zieht die Rinde mit Alkohol aus, erschöpft das eingedampfte Extrakt mit Äther und löst den Rückstand in Wasser. Die wässerige Lösung wird mit Bleiacetat versetzt, filtriert, aus dem Filtrat das Glucosid mit basischem Bleiacetat gefällt und die Bleiverbindung durch H_2S zerlegt. Die Lösung wird eingedunstet und die ausgeschiedene Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, krystallinisches Pulver. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Wird beim Kochen mit verdünnter HCl in Zucker und einen weißen, geschmack- und geruchlosen Niederschlag, Araliretin, gespalten.

Asebotin.

Zusammensetzung: 56,69% C, 5,51% H, 37,80% O.

$$C_{24}H_{28}O_{12}.$$

Vorkommen: In den Blättern von Andromeda japonica Thunb., von Asebotoxin begleitet[8]).

1) Kromer, Archiv d. Pharmazie **234**, 458 [1896].
2) Dragendorff, Archiv d. Pharmazie **234**, 64 [1896].
3) Mordagne, Pharm. Journ. and Trans. [3] **16**, 145 [1885].
4) Beckurts u. Nehring, Archiv d. Pharmazie **229**, 615 [1891].
5) Te Water, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 161 [1882/83].
6) Holden, Pharm. Journ. and Trans. [3] **11**, 210 [1880/81].
7) Lilly, Pharm. Journ. and Trans. [3] **13**, 305 [1882/83].
8) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1**, 224 [1882]; **2**, 99, 200 [1883].

Darstellung: Man zieht die Blätter mit Wasser aus und schüttelt den Auszug mit Chloroform. Das Glucosid bleibt in der wässerigen Lösung zurück und kann nach Fällung mit Bleiacetat durch Eindampfen des Filtrats gewonnen werden.

Physiologische Eigenschaften: Das Asebotin zeigt keine ausgeprägte Giftwirkung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 147,5°. Spez. Gew. bei 16° 1,356. Leicht löslich in heißem Wasser, in Eisessig und in Alkohol, wenig in Äther, Chloroform, Benzol und kaltem Wasser. Die wässerige Lösung schmeckt bitter, reagiert neutral und wird von den gewöhnlichen Metallsalzen nicht gefällt. Ammoniakalisches Bleiacetat gibt eine weiße Fällung. Löst sich in verdünnten Alkalien leicht und farblos auf. Durch verdünnte Säuren wird es aus diesen Lösungen wieder als eine nach einiger Zeit krystallisierende Masse niedergeschlagen. Beim Stehen an der Luft zersetzen sich die alkalischen Lösungen unter Braunfärbung. Beim Erwärmen und Eindampfen mit Salpetersäure wird Oxalsäure erzeugt. Heiße, verdünnte Säuren spalten in Glucose und Asebogenin $C_{18}H_{18}O_7$.

Spaltungsprodukt: Asebogenin $C_{18}H_{18}O_7$. Farblose, sehr feine Krystallnadeln. Schmelzpunkt 162—163°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in abs. Alkohol, Äther und Essigsäure sowie in Alkalien, unlöslich in Chloroform. Reagiert neutral. Gibt mit ammoniakalischem Bleiacetat einen weißen Niederschlag.

Asebotoxin.[1])

Zusammensetzung: 4 Analysen gaben als Mittel 60,48% C und 7,40% H.

Vorkommen: In den frischen Blättern von Andromeda japonica, von Asebotin begleitet.

Darstellung: Die Blätter werden mit Wasser ausgezogen, der Auszug wird konzentriert, filtriert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird mit Petroleumäther versetzt, die entstandene Fällung in Alkohol-Äther gelöst und diese Lösung mit Wasser ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Wassers bleibt das Glucosid zurück.

Physiologische Eigenschaften: Das Asebotoxin ist sehr giftig. Bei subcutaner Injektion ist für Kaninchen die letale Dosis 3 mg pro Kilo Tier.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser amorpher Körper. Schmilzt bei 120°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Wasser, weniger in kaltem Wasser und in Äther, nahezu unlöslich in Benzin, Petroleumäther und CS_2. Gibt mit HCl befeuchtet eine schöne blaue Farbe, die beim Erwärmen in Rotviolett übergeht. Die wässerige Lösung reagiert neutral und gibt mit basischem Bleiacetat eine flockige Fällung. Die Fehlingsche Lösung wird etwas reduziert; nach Kochen mit verdünnter HCl wird die Reaktionsfähigkeit sehr erhöht. Ob dieses Verhalten auf der Abspaltung eines Zuckers beruht, ist nicht konstatiert.

Das **Andromedotoxin** von Plugge [2]) zeigt große Ähnlichkeit mit dem Asebotoxin. Es ist inzwischen schwer löslich in Alkohol und die wässerige Lösung wird von basischem Bleiacetat nicht gefällt.

Atractylsäure.

S. Kaliumatractylat.

Aucubin.

Mol.-Gewicht (ohne Krystallwasser): In Wasser ist nach der Gefriermethode 304,1 und 306,7 gefunden. Berechnet nach untenstehender Formel 303.

Zusammensetzung (mit Krystallwasser): Gefunden im Durchschnitt von 3 Bestimmungen 48,52% C und 6,38% H; berechnet nach $C_{13}H_{19}O_8 + H_2O$ 48,59% C, 6,54% H und 44,87% O. Der Krystallwassergehalt ist zwischen 5,36 und 5,90% gefunden, berechnet 5,61%.

$$C_{13}H_{19}O_8 + H_2O.$$

Vorkommen: In den Samen[3])[4]), Blättern, Stengeln und Wurzeln[4])[5]) von Aucuba japonica, in den Blättern, Wurzeln und Blütenständen von Plantago major und Pl. media,

---

[1]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1**, 224 [1882].
[2]) Plugge, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1**, 224 [1882].
[3]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1441 [1902].
[4]) Bourquelot u. Hérissey, Annales de Chim. et de Phys. [8] **4**, 289 [1905].
[5]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1114 [1904].

in den Blättern, Wurzeln und Samen von Pl. lanceolata; wahrscheinlich auch in übrigen Plantagoarten[1]). Während des Trocknens verschwindet ein Teil des Glucosids vermöge der Anwesenheit eines glucosidspaltenden Enzyms[2]).

Darstellung: Die grob zerschnittenen Samen werden mit 90proz. Alkohol eine Stunde gekocht, der Alkohol unter Zusatz von etwas $CaCO_3$ vom Auszug abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat enthält Rohrzucker, den man durch Zusatz von Bierhefe vergären läßt. Nach der Gärung kocht man die Flüssigkeit mit etwas $CaCO_3$, filtriert nach dem Erkalten, entfärbt mit Tierkohle und dampft im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird aus 95proz. Alkohol umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Bei subcutaner Injektion von Aucubin in wässeriger Lösung auf Meerschweinchen oder Kaninchen konnte keine Giftwirkung beobachtet werden. Scheint im Organismus zersetzt zu werden. Durch subcutane Injektion von einer mit Emulsin versetzten Lösung von Aucubin wurde die Ungiftigkeit des Spaltungsproduktes konstatiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, büschelförmig gruppierte Nadeln. Verliert bei 115—120° das Krystallwasser. Schmelzp. 181° (korr.). Für die krystallwasserhaltige Verbindung ist in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -164{,}9°$ (p = 1,063 g; v = 25,07 ccm). 100 T. Lösungsmittel lösen bei 20—22°: Wasser 35,6; 95proz. Alkohol 1,1; 85proz. Alkohol 7,7; acetonfreier Methylalkohol 13,8 T. Unlöslich in Äther und Chloroform.

Verdünnte Säuren spalten das Glucosid bereits in der Kälte, schneller bei der Siedetemperatur in Glucose und einen schwarzen Körper. Emulsin hydrolysiert in Glucose und Aucubigenin.

Spaltungsprodukt: Aucubigenin. Diese noch nicht isolierte Verbindung ist in unverändertem Zustande farblos und optisch aktiv. Zersetzt sich in Lösung bereits in der Kälte, sehr rasch bei höherer Temperatur unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages, der beim Kochen mit H_2SO_4 einen aromatischen Geruch abgibt.

Boldoglucin.

Zusammensetzung: Gefunden 66,9% C und 9,8% H; berechnet nach $C_{30}H_{52}O_8$, 66,67% C, 9,63% H und 23,70% O.

$C_{30}H_{52}O_8$ (?).

Vorkommen: In den Blättern von Peumus boldus oder Boldoa fragrans[3]) (Chile).

Darstellung: Man kocht die Blätter mit Alkohol aus, destilliert den Alkohol vom Extrakt ab und löst den Rückstand in Wasser, das mit ein wenig Salzsäure versetzt ist. Man schüttelt dann die Lösung mit Äther oder Chloroform aus und verdampft die Lösungsmittel.

Physiologische Eigenschaften: Per os (Meerschweinchen) oder subcutan (Hunde) gegeben, ruft das Boldoglucin ruhigen Schlaf hervor. Bei intravenöser Injektion (bei Hunden) reizt es die Ausscheidungsorgane, besonders vermehrt es die Ausscheidung von Galle, Speichel und Harn[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sirup, der mit Wasserdampf flüchtig ist, hat einen aromatischen Geruch und Geschmack. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in einen Zucker, Methylchlorid und eine sirupartige Verbindung, $C_{19}H_{28}O_3$, gespalten, die in Alkohol und Benzin löslich ist.

Bryonin.

Zusammensetzung: Masson[5]) fand im Durchschnitt von 3 Analysen 67,90% C und 7,97% H; seine Formel $C_{34}H_{50}O_9$ verlangt 67,77% C, 8,31% H und 23,92% O. Silber[6]) erhielt aus 3 Analysen 55,35% C und 7,16% H. Walz[7]) gibt als Resultat seiner Analyse die Formel $C_{48}H_{80}O_{19}$ an.

$C_{34}H_{50}O_9$ und $C_{62}H_{93}O_{31}$ [6]).

Vorkommen: In der Wurzel von Bryonia alba und Bryonia dioica.

---

1) Bourdier, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 254 [1907].
2) Bourquelot u. Hérissey, Annales de Chim. et de Phys. [8] **4**, 289 [1905].
3) Chapoteaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **98**, 1052 [1884]. — Juranville, Pharmaz. Zentr. Halle **28**, 143 [1887].
4) Laborde, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **98**, 1053 [1884].
5) Masson, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **27**, 300 [1893].
6) Silber, Über die Bestandteile der Bryoniawurzel. Inaug.-Diss. Erlangen 1894.
7) Walz, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1858**, 521.

Darstellung: Der Äther-Alkoholauszug der Wurzel wird mit Petroleumäther ausgekocht und der so entfettete Auszug mit kaltem Wasser zerrieben. Die wässerige Lösung wird eingedickt, der Rückstand in alkoholischer, stark konz. Lösung in dünnem Strahl durch eine hohe Schicht Äther gegossen, wobei das Glucosid sich in Sirupform absetzt, der Äther wird abdekantiert und der Sirup im Wasserstoffstrom getrocknet[1]).

Masson[2]) erschöpfte die gepulverte Bryoniawurzel mit Wasser, das 3% HCl enthielt, fällte das saure wässerige Extrakt mit Tannin, zerrieb den Niederschlag mit 3‰ HCl haltendem Wasser und destillierte das Wasser ab. Der Rückstand wurde getrocknet, pulverisiert und mit 90 proz. Alkohol erschöpft. Der filtrierte Auszug wurde mit Zinkoxyd zersetzt, filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde von 5‰ HCl haltendem Wasser aufgenommen, die Lösung dialysiert, filtriert, zur Trockne verdampft, mit möglichst wenig abs. Alkohol aufgenommen und daraus mit abs. Äther das Bryonin gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, hellgelbe, durchsichtige Blättchen[1]) oder weißes, amorphes Pulver[2]). Schmeckt stark bitter. Bleibt unverändert bis 190—195° und erweicht ohne zu schmelzen bei 208°. In 5 proz. alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = +41,25°$[3]). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Wird durch Tannin und durch ammoniakalisches Bleiacetat aus seinen Lösungen gefällt, nicht aber durch Bleiessig.

Heiße verdünnte Säuren spalten das Glucosid in Glucose, harziges Bryogenin, Fettsäuren und einen aldehydartigen, flüchtigen Körper.

Spaltungsprodukte: Bryogenin $C_{14}H_{20}O_4$ (Masson), $C_{39}H_{59}O_{10}$ (Silber). Leicht löslich in Alkohol und verdünnten Alkalien. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot. Erweicht bei 130° und schmilzt bei 210°.

Bryoresin (Bryoretin)[4]). Ist ein in Bryonia alba und Bryonia dioica vorkommender Körper, dessen Zusammensetzung nach Masson[2]) $C_{37}H_{34}O_{18}$ ist. Sein Glucosidcharakter ist nicht sicher nachgewiesen.

Calmatambin.[5])

Mol.-Gewicht: Nach der mikroskopischen Methode von Barker ist gefunden mit der krystallwasserhaltenden Substanz 474—500; berechnet 500.

Zusammensetzung: Gefunden mit Krystallwasser 45,6, 45,3, 45,4% C, 6,8, 6,6, 6,6% H; berechnet 45,60% C, 6,40% H und 48,00% O. Wasserstoff gefunden 7,5%, berechnet 7,2%.

$$C_{19}H_{28}O_{13} + 2\,H_2O.$$

Vorkommen: In der Rinde des Calmatambabaumes (Sierra Leone), der wahrscheinlich mit Canthium glabrifolium identisch ist.

Darstellung: Man extrahiert die gepulverte Rinde mit Essigester, dampft den Auszug ein, löst den Rückstand in wenig heißem Wasser und gießt die Lösung in viel kaltes Wasser. Man filtriert vom abgeschiedenen Harz, fällt das Filtrat mit basischem Bleiacetat und H_2S und dampft zum dünnen Sirup ein. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure extrahiert man mit trocknem Essigester und versetzt die Lösung heiß mit etwas Wasser. Beim Abkühlen scheidet sich das Glucosid ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Schmelzp. 144—145°. $[\alpha]_D = -130,4°$ (0,4295 g in 8,2 ccm wässeriger Lösung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Essigester, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Wird durch $FeCl_3$ und HNO_3 nicht gefärbt. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit schwach grüner Farbe, die durch Wasser rot wird. Enthält eine CH_3O-Gruppe. Gibt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Glucose. Emulsin hydrolysiert zu Glucose und Calmatambetin; Hefe wirkt dagegen nicht ein.

Derivat:

Octacetylcalmatambin.

$$C_{35}H_{44}O_{21} = C_{19}H_{20}O_{13}(C_2H_3O)_8.$$

Bildung: Beim Kochen von Calmatambin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat.

---

[1]) Silber, Über die Bestandteile der Bryoniawurzel. Inaug.-Diss. Erlangen 1894.
[2]) Masson, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **27**, 300 [1893].
[3]) Laborde, Compt. rend de l'Acad. des Sc. **98**, 1053 [1884].
[4]) Walz, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1858**, 521.
[5]) Pyman, Journ. Chem. Soc. **91**, 1228 [1907].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 179—180°. $[\alpha]_D = -107,1°$ in Chloroformlösung (p = 0,4201 g; v = 10 ccm). Leicht löslich in heißem Alkohol oder Chloroform, unlöslich in Wasser.

Spaltungsprodukt:

Calmatambetin.

$C_{13}H_{18}O_8 + \frac{1}{2} H_2O$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, prismatische Nadeln aus Äther. Schmelzp. 148—149°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, wenig in kaltem Wasser und in Äther, unlöslich in den übrigen Flüssigkeiten. Löst sich in wässeriger NaOH und färbt sich in dieser Lösung gelb. Die gelbe Farbe entsteht auch beim Kochen mit $FeCl_3$. Reduziert Fehlingsche Lösung. Enthält eine CH_3O-Gruppe. Leitet man Wasserdampf in eine Lösung von Calmatambetin in 1 proz. Salzsäure, so erhält man ein gelbes Destillat, in dem scharlachfarbene Krystalle suspendiert sind. Dieser Körper ist von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$, bildet Nadeln aus Alkohol, schmilzt bei 91°, riecht aromatisch, ist wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln und reduziert Fehlingsche Lösung.

Calycanthin.[1]

$C_{25}H_{28}O_{11}$ (?).

Vorkommen: In verschiedenen Teilen des Gewürzstrauches, Calycanthus floridus. Die Darstellung ist nicht angegeben.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist gut krystallisiert. Zeigt in wässeriger Lösung eine außerordentlich starke Fluorescenz.

Camellin.[2]

Zusammensetzung: Nur eine Analyse ist angegeben und wurde dabei gefunden 63,62% C und 8,48% H; berechnet nach der Formel 62,11% C, 8,20% H und 29,69% O.

$C_{53}H_{84}O_{19}$ (?).

Vorkommen: In den Samen von Camellia japonica.

Darstellung: Die gestoßenen Samen werden durch Pressen von Öl befreit, der Preßkuchen wird mit starkem Alkohol erschöpft, der Auszug durch Bleiessig gefällt, der Niederschlag gewaschen, gepreßt und in alkoholischer Lösung mit H_2S zersetzt. Das entbleite Filtrat wird dann eingeengt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, Spuren von Krystallisation zeigende Masse, die getrocknet ein weißes Pulver von bitterem Geschmack liefert. Leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in heißem Wasser, kaum in kaltem Wasser, wenig in Äther. Alkalien färben gelb und viel Schwefelsäure mit wenig Salpetersäure gibt eine schön rote Färbung. Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure einen Zucker.

Carissin.

Aus der Rinde von Carissa ovata var. stolonifera ist nach van Rijn[3]) von Maiden und Smith ein Glucosid dieses Namens dargestellt worden. Ähnlich dem Strophantin.

Carposid.

Vorkommen: In den Blättern von Carica papaya[4]).

Darstellung: Der wässerige Auszug der Blätter wird mit Bleiessig ausgefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt. Die wässerige Lösung, welche nach Zersetzung des Bleiniederschlages bleibt, wird zur Extraktdicke eingedampft und in Alkohol gelöst, worauf man durch Zusatz von Äther das Glucosid fällt[5]).

[1]) Hermann, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 571.
[2]) Katzujama, Archiv d. Pharmazie **213**, 334 [1878].
[3]) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 365.
[4]) Van Rijn, Archiv d. Pharmazie **235**, 338 [1897].
[5]) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 319.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Krystallnadeln, die hygroskopisch sind. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung reduziert erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Fehlingsche Lösung.

Cephalanthin.[1]

Mol.-Gewicht: Durch Gefrierpunkterniedrigung in Eisessig wurde als Mittel von 3 Bestimmungen gefunden 331. $C_{22}H_{34}O_6$ verlangt 394.

Zusammensetzung: 3 Analysen gaben im Durchschnitt 67,19% C, 8,71% H; berechnet aus $C_{22}H_{34}O_6$: 67,01% C, 8,62% H und 24,36% O.

$$C_{22}H_{34}O_6.$$

Vorkommen: In der Rinde von Cephalanthus occidentalis in Nordamerika. Nebenbei kommen ein Saponin, eine wahrscheinlich glucosidische Gerbsäure und ein krystallisierendes Glucosid Cephalin vor.

Darstellung: Man kocht die Rinde zuerst mit reinem Wasser, dann zweimal mit überschüssiges Kalkhydrat enthaltendem Wasser. Der erste Auszug wird mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Ammoniaklösung im Dampfbade digeriert, die neben dem Cephalanthin in Lösung gegangenen Farb- und Gerbstoffe mit Barytwasser ausgefällt und das Filtrat mit HCl bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Das Glucosid scheidet sich dabei aus und wird durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt, auf dem Filter ausgewaschen, getrocknet und nach der unten angegebenen Methode gereinigt.

Der mit Kalkhydrat enthaltendem Wasser bewirkte Auszug wird heiß mit Kohlensäure neutralisiert, die Flüssigkeit von dem beim Stehen entstandenen Bodensatz dekantiert und mit dem Waschwasser des Bodensatzes vereinigt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich ein Niederschlag aus, der vermittels eines Saughebers von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gewaschen wird.

Die Niederschläge der beiden Auszüge werden getrocknet, mit Alkohol mehrmals erschöpft, die Lösungen filtriert, konzentriert und mit dem vierfachen Volumen Äther versetzt. Nach dem Filtrieren wird der Äther verdunstet und die konzentrierte Lösung in Wasser gegossen. Das dabei ausgeschiedene Glucosid wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und die Alkohol-Ätherbehandlung wiederholt.

Physiologische Eigenschaften: Wirkt bei subcutaner Injektion auf Hunde, Katzen, Kaninchen und Frösche giftig. Tödliche Dosis ist pro Kilo Tier: für Frösche 0,8 g und für Katzen 0,18 g. Die Vergiftungserscheinungen bestehen in Blutzersetzung, enorm vermehrter Gallenbildung, Krämpfen, Erbrechen und Lähmungen. Extra corpus lösten sich jedoch nicht die Blutkörperchen in Cephalanthinlösung auf; wahrscheinlich wird die Leber zu vergrößerter Blutzersetzung angeregt. Auf Pulsfrequenz und Herztätigkeit übt das Cephalanthin keine Wirkung aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schneeweißes, amorphes Pulver. Schmeckt äußerst bitter. Schmelzp. 181,1° (korr.). In 3% alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = +20,25°$. Bei 18—20° löst sich ein Teil Cephalanthin in 2540 T. Wasser, 86,5 T. Äther, 59,8 T. Essigäther, in 572 T. Chloroform und in 3,6 T. Amylalkohol; leicht löslich in Alkohol und Alkalien, unlöslich in Benzol und Petroläther. Wird aus den alkalischen Lösungen durch Säuren in Flocken gefällt. Färbt sich beim Übergießen mit konz. H_2SO_4 orange; die Farbe geht bei Zusatz von Kaliumbichromat in Gelb, schließlich in Grün über. Konz. HNO_3 löst mit gelblicher, beim Erwärmen hellrötlicher Farbe auf. Wird durch Erhitzen mit Säuren, am besten Schwefelsäure, in Alkohol von 50% gelöst, hydrolysiert. Dabei entstehen Glucose und Cephalanthein nach der Gleichung $C_{22}H_{34}O_6 + 3\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{28}O_3$.

Spaltungsprodukt:

Cephalanthein.

$$C_{16}H_{28}O_3.$$

Zusammensetzung: Gefunden als Mittel von 2 Analysen 71,75% C und 10,04% H.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Würfel aus Alkohol. Fast geschmacklos. Schmilzt bei niedriger Temperatur zu einer gelblichen Flüssigkeit. Lös-

[1] Mohrberg, Chemisch-pharmakologische Untersuchung des Cephalanthins. Inaug.-Diss. Dorpat 1891.

lich in Alkohol, Äther und Essigäther, in Benzol und Chloroform fast unlöslich. Sehr leicht löslich in Alkalien und deren Carbonaten; wird aus diesen Lösungen mit Säuren als ein amorphes, weißes, später krystallinisch werdendes Pulver gefällt.

Cerberin.[1])

Mol.-Gewicht[2]): Gefunden durch Gefrierpunkterniedrigung als Mittel von je 2 Bestimmungen: in Phenol 453, in Uretan 471; berechnet nach obiger Formel 492.

Zusammensetzung: Plugge fand als Mittel von 4 Analysen 65,58% C und 8,19% H; $C_{27}H_{40}O_8$ verlangt 65,85% C, 8,13% H und 26,02% O. Bei einer Analyse seiner als Cerberin bezeichneten Substanz erhielt Zotos 56,41% C und 8,01% H und stellte als Formel $2(C_{25}H_{38}O_{12})$ auf[3]).

$C_{27}H_{40}O_8$.

Vorkommen: In den Samenkernen von Cerbera odollam Gaertn., einer Apocyneae auf Java und Ceylon. Das Cerberin von Zotos wurde aus einer mexikanischen Cerberaspezies dargestellt.

Darstellung:[2]) Die zerkleinerten Samen werden durch Pressen entfettet, mit Alkohol von 80% dreimal ausgekocht und der Alkohol von den Auszügen abdestilliert. Der mit etwas Wasser vermischte Rückstand wird von dem beim Abkühlen abgesetzten Fett befreit, mit Petroleumäther umgeschüttelt und ruhig hingestellt. Die nach einiger Zeit auf dem Boden abgeschiedene schwarzgefärbte Schicht wird mit Petroleumäther gewaschen, in Alkohol gelöst, die Lösung durch Tierkohle filtriert und das aus dem Filtrat ausgeschiedene Cerberin aus abs. Alkohol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen.

Zotos' Cerberin wurde von der Firma Merck dargestellt.

Physiologische Eigenschaften: Das Cerberin von Zotos zeigt dieselbe Wirkung wie die Stoffe der Digitalingruppe. Bei subcutaner Applikation auf Frösche, Kaninchen, Hunde und Katzen folgt Salivation, Erbrechen, Durchfall, verstärkter und verlangsamter Puls, Steigerung des Blutdruckes und Herzlähmung. Letale Dosis ist für Hunde pro Kilo Tier 1,8 mg, für Katzen 3,1 mg und für Kaninchen 50 mg. Kann bei sukcutaner Injektion im Harn nachgewiesen werden.

Das Cerberin von Plugge zeigt, insoweit es untersucht ist, dasselbe physiologische Verhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzendweiße, verschiedenartig geformte Krystalle. Schmeckt sehr bitter. Schmelzp. 191—192°. In Alkohol von 90 Volumprozent ist für $C = 2,870$ $[\alpha]_D^{18^\circ} = -74,79^\circ$; in Eisessig vom Schmelzp. 14° ist für $C = 3,110$ $[\alpha]_D^{21^\circ} = -80,81^\circ$. Löslich in 8,83 T. Chloroform (spez. Gew. 1,475) bei 21°, in 12,43 T. Alkohol von 90 Volumprozent bei 16—18°, in 27,27 T. Alkohol von 75 Volumprozent bei 16—18°, in 178,5 T. Äther (spez. Gew. 0,721) bei 19—20°, in 544,7 T. Benzol (spez. Gew. 0,876) bei 20°, in 4974 T. Wasser bei 100°; fast unlöslich in CS_2 und Petroleumäther. Die wässerige Lösung wird von Bleiessig gefällt. Konz. H_2SO_4 färbt das Cerberin zuerst orangerot, dann geht die Farbe in Gelb über. Zusatz von Aldehyden oder Phenolen beschleunigt, ändert oder verstärkt die Farbenerscheinungen der Schwefelsäure. Kochen mit verdünnten Säuren färbt die Lösung citronengelb. Erhitzt man Cerberin in einer Lösung von 70% Alkohol, die etwas H_2SO_4 enthält, so wird es in Glucose und Cerberetin gespalten.

Das Cerberin von Zotos bestand aus gelbweißen kleinen Krystallblättchen von bitterem Geschmack und zeigte einige von Plugges Cerberin abweichende Eigenschaften. Gab mit konz. H_2SO_4 und HCl eine grüne Färbung, war in Wasser ziemlich gut löslich, schwieriger in Chloroform, in Äther fast gar nicht löslich. Wurde beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in einen Zucker, angeblich Glucose, und einen harzartigen Körper, Cerberetin, gespalten.

Spaltungsprodukt:

Cerberetin.

$C_{19}H_{26}O_4$.

Zusammensetzung: Plugge fand im Durchschnitt von 2 Analysen 71,41% C und 8,50% H.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Citronengelbes, amorphes Pulver. Schmelzp. 85,5°. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, sehr schwer in Wasser, unlöslich

[1]) Oudemans, Jahresber. f. Chemie **1866**, 696.
[2]) Plugge, Archiv d. Pharmazie **231**, 10 [1893].
[3]) Zotos, Ein Beitrag zur Kenntnis des Cerberins. Inaug.-Diss. Dorpat 1892.

in Petroleumäther. Die Lösungen sind intensiv gelb. Konz. H_2SO_4 färbt anfangs rot, dann braun; nach Zusatz von Aldehyden treten dieselben Farbenerscheinungen wie bei Cerberin auf.

Cheirantin.

Vorkommen: In den Blättern und Samen des Goldlackes, Cheiranthus Cheiri[1]). Die Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

Darstellung: Die getrockneten und pulverisierten Blätter werden mit 65 proz. Alkohol extrahiert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Bleiessig gefällt und das Filtrat entbleit. Zur Isolierung des Glucosids kann man entweder mit Tannin fällen oder auch aussalzen. Nach der letzteren, bessere Ausbeute liefernden Methode dampft man die entbleite Flüssigkeit bis zu ziemlich starker Konzentration ein, sättigt mit Ammoniumsulfat, filtriert und wäscht mit konz. Ammoniumsulfatlösung aus. Die getrocknete Substanz wird in Alkoholäther gelöst, das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung entweder mit Äther ausgeschüttelt oder mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Die wässerige Lösung wird dann verdampft[1]).

Physiologische Eigenschaften: Das Cheiranthin ist ein kräftiges Herzgift. Bei Fröschen ruft noch 0,0001 g systolischen Herzstillstand hervor; außerdem wird die Diastole verstärkt. Bei Katzen, Kaninchen und Hunden steigt der Blutdruck und die Pulsamplitude und vermindert sich die Pulszahl, wenn die Gaben klein sind; größere Gaben bringen Herzlähmung hervor[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther und Petroleumäther. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Äther in weißen Flocken gefällt, die sich zu einer gelblichen Masse zusammenballen. Reduziert nach dem Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren die Fehlingsche Lösung. Gleichzeitig wird eine in Wasser unlösliche, in Äther leicht lösliche Substanz abgespalten.

Cichoriumglucosid.[3])

Zusammensetzung: Gefunden als Mittel von 3 Analysen 52,94% C, 5,01% H und 9,93% Krystallwasser; die Formel verlangt 53,18% C, 4,70% H, 37,12% O und 10,07% Krystallwasser. (Die C- und H-Bestimmung mit wasserfreier Substanz ausgeführt.)

$$C_{32}H_{34}O_{19} + 4\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

Vorkommen: In den Blüten von Cichorium Intybus.

Darstellung: Man extrahiert die getrockneten Blüten mit 65 proz. Alkohol, verdampft den Auszug und behandelt den schwach angesäuerten Rückstand mit Bleiacetat. Aus dem entbleiten Filtrat scheidet sich das Glucosid beim Eindampfen ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 120—130° das Krystallwasser. Schmelzp. 215—220°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich in Salpetersäure mit roter, in Alkalien mit goldgelber Farbe. Reduziert beim Kochen die Fehlingsche Lösung. Heiße verdünnte Säuren spalten das Glucosid in Zucker und Cichoriigenin, wahrscheinlich nach der Formel:

$$C_{32}H_{34}O_{19} + 2\,H_2O = C_{20}H_{14}O_9 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Spaltungsprodukt: Cichoriigenin. Glänzende Nadeln. Schmelzp. 250—255°. Sublimiert beim Erhitzen in Blättchen. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Essigsäure, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne, mit Chlorwasser eine carminrote Farbe. Kommt auch in freiem Zustande in den Blüten von Cichorium vor und angeblich auch in den Blüten von Centaurea cyanus.

---

[1]) Reeb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **41**, 302 [1898].
[2]) Reeb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **43**, 130 [1899/1900].
[3]) Nietzki, Archiv d. Pharmazie **208**, 327 [1876].

Cnicin.

Zusammensetzung: Aus den Prozentzahlen 62,9% C, 6,9% H und 30,2% O berechnete Scribe[1]) $C_{42}H_{56}O_{15}$. Aus 2 Analysen erhielt Schwandner[2]) im Durchschnitt 54,66% C und 8,48% O; die Formel $C_{40}H_{74}O_{20}$ verlangt 54,92% C, 8,47% H und 36,61% O.

$C_{40}H_{74}O_{20}$ (?).

Vorkommen: In Cnicus benedictus, einer alten Arzneipflanze. Das von Scribe nnd von Nativelle[3]) dargestellte Cnicin findet sich auch in den Blättern von Centaurea calcitrapa.

Darstellung: Das Kraut wird mit Äther extrahiert, das Extrakt mit grobkörnigem Quarzsand vermischt und zuerst mit Petroleumäther, dann mit Äther ausgezogen. Vom Ätherauszug wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Sand vermischt und mit 10% Alkohol enthaltendem Wasser ausgekocht. Die alkoholisch-wässerige Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in 70 proz. Alkohol gelöst, die Lösung mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit Natriumsulfat entbleit und im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit abs. Alkohol aufgenommen und aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Äther gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes, gelblich gefärbtes Pulver. Sehr hygroskopisch. Schmeckt sehr bitter. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in öligen Tropfen abscheidet. In Äther, Chloroform und kaltem Wasser schwer löslich. Wird an der Luft und in Lösung leicht zersetzt. Wird bei der Oxydation mit Salpetersäure in Oxalsäure und Pikrinsäure gespalten. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 entstehen ein Zucker, angeblich Glucose, ein flüchtiges Produkt von Aldehydcharakter und ein harzartiger Körper von der empirischen Formel $C_{14}H_{21}O_{10}$.

Das Cnicin von Scribe weicht in einigen Eigenschaften von dem vorhergehenden ab. Es krystallisiert in atlasglänzenden, stark bitterschmeckenden Nadeln, die an der Luft unveränderlich sind. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol. Konz. H_2SO_4 löst mit blutroter, konz. HCl mit grüner Farbe.

Colocynthin.

Zusammensetzung: Walz fand 59,73% C und 8,64% O. Seine Formel verlangt 57,34% C, 7,17% H und 35,49% O.

$C_{56}H_{84}O_{23}$[4]) und $C_{98}H_{140}O_{43}$[5]).

Vorkommen: In den Früchten von Citrullus colocynthis Schrad.[6]) und Cucumis trigonus Roxb.[7]).

Darstellung:[5]) Die Koloquinten werden zuerst mit Petroleumäther, dann mit Alkohol extrahiert, der konzentrierte alkoholische Auszug unter Umrühren langsam mit dem 8fachen Volumen Äther versetzt und das ausgeschiedene Glucosid nochmals in Äther gelöst und mit Alkohol gefällt. Diese Operation wird noch einige Male wiederholt. Die alkoholische Lösung wird dann unter Zusatz von Tierkohle eingedampft und der sirupartige Rückstand mit Bleihydroxyd zur Trockne gebracht. Die heißen wässerigen Auszüge des zerriebenen Trockenrückstandes werden nach dem Eindampfen durch H_2S entbleit; die filtrierte Lösung konzentriert, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird aus abs. Alkohol rein erhalten. — Andere Darstellungsmethoden geben Walz[4]) und Henke[8]) an.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, kolophoniumartige Masse von sehr bitterem Geschmack. Nach Walz kann das Glucosid auch krystallinisch erhalten werden.

[1]) Scribe, Annalen d. Chemie **44**, 298 [1842].
[2]) Schwandner, Beitrag zur Kenntnis der Bestandteile von Cnicus benedictus. Inaug.-Diss. Erlangen 1894.
[3]) Nativelle, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **15**, 802 [1837].
[4]) Walz, Neues Jahrb. f. Pharm. **9**, 16, 225 [1858].
[5]) Speidel, Inaug.-Diss. Erlangen. Nach van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 464.
[6]) Vauquelin, Journ. de Pharm. et de Chim. **10**, 416 [1818]. — Herberger, Buchners Repert. f. Pharmazie **35**, 363 [1830]. — Bastick, Pharm. Journ. and Trans. **10**, 239 [1850/51].
[7]) Naylor u. Chappel, Pharm. Journ. and Trans. [4] **25**, 117 [1907].
[8]) Henke, Archiv d. Pharmazie **217**, 200 [1883].

Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Konz. H_2SO_4 löst es in der Kälte mit tiefroter, konz. HNO_3 mit hellroter, konz. HCl mit hellgelber Farbe. Gibt mit Vanadinschwefelsäure eine blutrote, ins Blaue übergehende Farbe[1]). Wird beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glucose, Elaterin[2]) und Colocynthein gespalten.

Colocynthein $C_{44}H_{64}O_{13}$ (Walz), $C_{57}H_{80}O_{15}$ (Speidel) ist eine amorphe, harzige Masse.

Coriamyrtin.

Mol.-Gewicht[3]): 2 Siedepunkterhöhungen in Aceton gaben als Mittel 260, 2 Gefrierpunkterniedrigungen in Phenol 250; $C_{15}H_{18}O_5$ verlangt 278.

Zusammensetzung: Riban[4]) fand als Mittel aus 3 Analysen 64,07% C und 6,47% H, Easterfield und Aston[3]) aus 2 Analysen 64,56% C und 6,35% H; $C_{15}H_{18}O_5$ verlangt 64,75% C, 6,47% H und 28,78% O.

$C_{15}H_{18}O_5$ (?).

Vorkommen: In den Blättern, Früchten und Trieben von Coriaria myrtifolia L.

Darstellung: Die jungen Triebe werden ausgepreßt, der Preßsaft mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und zum Sirup verdampft. Der Auszug wird mit Äther ausgeschüttelt und das beim Verdampfen des Äthers ausgeschiedene Glucosid aus kochendem Alkohol umkrystallisiert[5]).

Physiologische Eigenschaften: Wirkt antipyretisch[6]) und ist sehr giftig. Ruft Krampf, Zusammenziehung der Pupille und schließlich Erstickung hervor. 0,2 g töten nach 1¼ Stunde einen großen Hund, 0,02 g, subcutan gegeben, tötet nach 25 Minuten ein Kaninchen[7]). Der Salamander zeigt eine größere Immunität gegen das Gift als der Frosch[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, monokline Prismen. Schmeckt bitter. Schmelzp. 220° (Riban); 229° (Merck)[9]). Eine alkoholische Lösung, die 1,500 g Substanz in 100 ccm enthält, zeigt $[\alpha]_j^{20°} = -24,5°$. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther, schwer in kaltem Wasser und Alkohol.

Beim Erhitzen mit Baryt- oder Kalkwasser unter Abschluß der Luft entsteht eine Säure der Formel $C_{30}H_{48}O_{16}$. Wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure gespalten. Dabei entstehen außer einem Zucker wenigstens 2 andere Zersetzungsprodukte, von denen das eine sich in gelben Flocken ausscheidet.

Derivate: Triacetylcoriamyrtin (Riban) $C_{15}H_{15}(C_2H_3O)_3O_5 - 3 H_2O$. Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid. — Amorph. Sehr bitter. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Bromcoriamyrtin (Riban) $C_{15}H_{17}BrO_5$. Nadeln.

Coronillin.

$(C_7H_{12}O_5)_n$.

Vorkommen: In den Samen von Coronilla scorpioides.

Darstellung:[10]) Die gepulverten Samen werden mit Petroleumäther ausgezogen, dann mit Wasser bei 100° digeriert, die Masse wird nach dem Erkalten mit Alkohol versetzt, nach dreitägigem Stehen filtriert und auf ⅙ seines Gewichtes eingedampft. Die nach einigem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert, das Filtrat zur Sirupdicke eingedampft, filtriert, das Filtrat in 95 proz. Alkohol gelöst, die Lösung filtriert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Die ausgeätherte, etwas eingedampfte wässerige Lösung wird mit Na_2SO_4 und Mg_2SO_4 versetzt, die Fällung in Alkohol gelöst, fil-

[1]) Johannson, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **23**, 754 [1884].
[2]) Naylor u. Chappel, Pharm. Journ. and Trans. [4] **25**, 117 [1907].
[3]) Easterfield u. Aston, Journ. Chem. Soc. **79**, 125 [1901].
[4]) Riban, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **63**, 680 [1866].
[5]) Riban, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **63**, 476 [1866].
[6]) Hayashi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **50**, 247 [1903].
[7]) Riban, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **57**, 798 [1863].
[8]) Weil, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. Supplb. S. 513 [1908].
[9]) Merck, Chem. Centralbl. **1899**, I, 706.
[10]) Schlagdenhauffen u. Reeb, Chem. Centralbl. **1896**, II, 430.

triert, mit Bleiessig versetzt, das Filtrat entbleit, eingetrocknet und in wässeriger Lösung über Porzellanerde filtriert. Wird wieder eingetrocknet und der mit siedendem Chloroform und Äther gewaschene und in sehr wenig Alkohol gelöste Rückstand mit Äther versetzt, filtriert und eingedampft.

Physiologische Eigenschaften:[1]) Zeigt Digitaliswirkungen. Die toxische Dosis auf subcutanem Wege für 100 g Tier beträgt für Rana esculenta 0,001—0,0015, für Rana temporaria 0,0005—0,0006 g; Meerschweinchen 0,0002 g, Ratte über 0,02 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther und Chloroform. Gibt auf Zusatz von HNO_3 und einer Spur $CuCl_2$ eine charakteristische kirschrote bis rotbraune Färbung.

Cuscutin.

Vorkommen: In Cuscuta epithymum[2]).

Darstellung: Der wässerige Auszug der Pflanze wird mit Alkohol versetzt, der Alkohol vom Filtrat verdampft, der Rückstand mit Kaliumbicarbonat versetzt und die entstandene Fällung mit Äther extrahiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe unter Auftreten von Fluorescenz. Löst sich leicht in Ammoniak mit orangeroter Farbe; die Lösung färbt die Haut, Seide und Papier strohgelb. Wird beim Kochen mit verdünnter HCl in einen die Fehlingsche Lösung reduzierenden Körper und Cuscuretin gespalten.

Cyclopin.[3])

Zusammensetzung: 2 Analysen mit der wasserfreien Substanz gaben als Mittel 55,38% C und 5,49% H, mit der wasserhaltenden gab eine Analyse 54,04% C und 5,84% H; $C_{25}H_{28}O_{13}$ verlangt 55,97% C, 5,22% H und 38,81% O.

$$C_{25}H_{28}O_{13} + H_2O.$$

Vorkommen: In Cyclopiaarten, die Kap-Tee liefern.

Darstellung: Der heiße, wässerige Extrakt wird während mehrerer Stunden mit frischgefälltem Bleihydroxyd digeriert, der in verdünntem Alkohol suspendierte Niederschlag mit H_2S zerlegt. Das Filtrat wird teilweise eingedampft, filtriert, völlig eingedampft und mit abs. Alkohol versetzt. Die filtrierte alkoholische Lösung wird mit dem gleichen Volumen Äther gemischt, filtriert, dieses Filtrat wieder mit der gleichen Menge Äther wie das erstemal gemischt und wieder filtriert, worauf man schließlich aus dem Filtrat mit der doppelten Menge Äther das Cyclopin niederschlägt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol, Äther, Petroleumäther und Chloroform. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe. Fröhdes Reagens gibt eine vorübergehende violettrote Farbe. Die wässerige Lösung wird von Alkalien dunkelbraunrot gefärbt.

Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 oder HCl wird das Glucosid in einen gärungsfähigen Zucker und Cyclopiarot gespalten.

$$\underset{\text{Cyclopin}}{C_{25}H_{28}O_{13}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Cyclopiarot}}{C_{19}H_{22}O_{10}} + C_6H_{12}O_6.$$

Spaltungsprodukt: Cyclopiarot $C_{19}H_{22}O_{10}$. Entsteht in rotbraunen Flocken. Schwer löslich in Wasser; Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung braun. Gibt mit kaustischen Alkalien tief weinrote Lösungen.

Anhang: Neben Cyclopin kommt in Cyclopia ein glucosidischer Körper vor, der sich von Cyclopin durch seine geringe Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. Greenish nennt ihn

[1]) Prevost, Chem. Centralbl. **1896, II**, 397.
[2]) Barbey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **2**, 107 [1895].
[3]) Greenish, Pharm. Journ. and Trans. [3] **11**, 569 [1880/81].

Oxycyclopin.[1]

$C_{25}H_{28}O_{15} + H_2O$.

Zusammensetzung: Gefunden bei einer Analyse 50,65% C und 5,40% H; $C_{25}H_{30}O_{16}$ verlangt 51,19% C, 5,11% H und 43,70% O.

Darstellung: Bei der Darstellung des Cyclopins wurde das Filtrat von dem zersetzten Bleiniederschlage eingedampft und der Rückstand mit abs. Alkohol erschöpft. Der in Alkohol unlösliche Teil ist Oxycyclopin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellrotes Pulver. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol. Gibt ähnliche Reaktionen wie Cyclopin. Wird von verdünnten Säuren in Glucose und Oxycyclopiarot, $C_{19}H_{22}O_{12}$, gespalten.

Danain.[2]

Zusammensetzung: Eine Analyse wurde ausgeführt und ergab 64,00% C und 5,30% H.

$C_{28}H_{28}O_{10}$ (?).

Vorkommen: In der Wurzel von Danais fragrans, einer Rubiaceae auf Réunion und Madagaskar.

Darstellung: Der alkoholische Auszug der Wurzel wird eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die wässerige Lösung mit Bleiacetat und Bleiessig gefällt. Die beiden Niederschläge werden mit H_2S zerlegt und das Filtrat zur Trockne verdampft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grünlichbraunes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, weniger in Äther und Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser. Wird in Glucose und harziges Danaidin hydrolysiert.

Digitalisglucoside.

Bearbeitet von A. Rising und J. Lundberg.

Grundlegend für den jetzigen Stand unserer chemischen Kenntnisse über die Inhaltstoffe des roten Fingerhuts (Digitalis purpurea L.) sind die Untersuchungen von Schmiedeberg[3] und von Kiliani[4]. Ältere Arbeiten, besonders diejenigen von Homolle[5], Nativelle[6], Walz[7] und Koßmann[8] erfuhren durch dieselben eine Revision, während die neueren Untersuchungen von Cloëtta[9], Keller[10] u. a. nichts wesentlich Neues gebracht haben.

Da immer noch zur Bezeichnung ganz verschiedener Individuen die gleichen Namen gebraucht werden, andrerseits identische Verbindungen mit verschiedenen Namen belegt werden, so dürfte eine kurze Zusammenstellung von Bezeichnungen der bis jetzt bekanntesten Digitalispräparate angebracht sein (teilweise nach Privatmitteilungen von Dr. A. Rising, Stockholm).

a) In chemisch reiner oder fast reiner Form wurden folgende Glykoside isoliert:
(1) **Digitalin (= Digitalinum verum)** (Schmiedeberg, Kiliani).
(2) **Digitoxin** (Schmiedeberg, Kiliani).
(3) **Digitonin** (Schmiedeberg, Kiliani).

[1]) Greenisch, Pharm. Journ. and Trans. [3] **11**, 569 [1880/81].
[2]) Heckel u. Schlagdenhauffen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 955 [1885].
[3]) O. Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **3**, 16 [1874]. — O. Schmiedeberg u. Koppe, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **3**, 274 [1874].
[4]) Literaturverzeichnis siehe unter den Spezialrubriken.
[5]) Homolle, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **7**, 57 [1845].
[6]) Nativelle, Jahresber. über die Fortschr. der Chemie **1872**, 763.
[7]) Walz, Jahresber. über die Fortschr. der Chemie **1851**, 567; **1858**, 528.
[8]) Koßmann, Jahresber. über die Fortschr. der Chemie **1875**, 776.
[9]) Cloëtta, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **41**, 375 [1898]; **45**, 435 [1901]; Pharmaz. Zeitung **49**, 683 [1904].
[10]) Keller, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **5**, 275 [1895]; **7**, 125 [1897].

b) Wahrscheinlich chemische Individuen, aber noch nicht in reinem Zustande isoliert, sind:
(4) **Digitalein** (Kiliani und Windaus).
(5) **Digitophyllin** (Kiliani).

c) Gemenge verschiedener Substanzen:
(6) **Digitalin Homolle** = Digitaline amorphe (pure) Ph. Gallic. ist eine aus Digitalisblättern isolierte Mischung, welche, der Darstellungsweise nach zu urteilen, im wesentlichen mit dem Digitoxin Keller identisch sein muß. Das gleiche dürfte mit dem
(7) **Digitalin Cloetta** der Fall sein.
(8) **Digitalin Nativelle** = Digitaline cristallisée Ph. Gallic. enthält als Hauptbestandteil Digitoxin (2), so auch
(9) **Digitaline cristallisée Arnaud,**
(10) **Digitalinum pur pulv. Germanic.** käufliches Digitalin besteht zu ca. 60% aus Digitonin (3) neben 5—6% Digitalin (1) und kleinen Mengen Digitalein (4) sowie anderen nicht untersuchten Substanzen.
(11) **Digitoxin Keller** ist eine Mischung aus Digitoxin (2) neben anderen ebenfalls wirksamen, in Wasser zwar schwer, aber bedeutend leichter als Digitoxin löslichen Glykosiden.
(12) **Digitalinum cryst. Merck** ist fast reines Digitonin.

Wertbestimmungsmethoden: Den Wert der Digitalispflanze als wichtiges Heilmittel hat Keller[1]) dem Digitoxin (11) allein zuschreiben wollen und eine Methode zur Bestimmung der Menge desselben als Wertbestimmungsmethode für Digitalis vorgeschlagen; jedoch zeigen die Untersuchungen von Ziegenbein[2]), Gottlieb[3]), Fränkel[4]), Focke[5]), Moschkowitsch[6]), Bührer[7]), Reed und Vanderkleed[8]) u. a., daß sich der Wirkungswert der Pflanze durch eine chemische Bestimmungsmethode vorläufig nicht feststellen läßt, da derselbe nicht von dem Digitoxin allein abhängig ist.

Käufliches Digitalin.

Mol.-Gewicht 700 (714).

Zusammensetzung: 59,99 (60,51)% C, 8,01 (8,12)% H, 32,00 (31,37)% O.

$$C_{35}H_{56}O_{14}(C_{36}H_{58}O_{14})\ (?).$$

Darstellung: Das käufliche Digitalin wird technisch dargestellt durch Ausziehen der Samen mit 50proz. Alkohol. Der im Vakuum von Alkohol befreite und konzentrierte Auszug wird zur Reinigung mit essigsaurem Blei ausgefällt, das entbleite Filtrat mit Gerbsäure versetzt und der hierbei entstandene Niederschlag durch Zinkoxyd oder Bleioxyd verrieben. Das so erhaltene Digitalin des Handels besteht im wesentlichen aus zwei Glucosiden, dem Digitalin (Digitalinum verum) und dem Digitonin.

Digitalin (Digitalinum verum).

Vorkommen: In Digitalis purpurea[9]) Es wird am leichtesten erhalten aus dem „deutschen Digitalin" (Digitalinum purum pulv., germanic.). — Nach Kiliani[10]) enthalten die Blätter nicht Digitalin, Cloetta[11]) behauptet es aber. — Über den Gehalt verschiedener Präparate an Digitalin s. Ecalle[12]).

Darstellung: Um das reine Digitalin zu gewinnen, wird das Handelsdigitalin in 4 T. 95proz. Alkohol unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten fügt man unter

[1]) Keller, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **7**, 125 [1897].
[2]) Ziegenbein, Archiv d. Pharmazie **240**, 454 [1902].
[3]) Gottlieb, Münch. med. Wochenschr. **1908**, 24.
[4]) Fränkel, Therapie der Gegenwart 1902; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 84 [1904]; **57**, 123 [1907].
[5]) Focke, Archiv d. Pharmazie **241**, 128, 669 [1903]; **245**, 646 [1907]; **247**, 545 [1909].
[6]) Moschkowitsch, Diss. Zürich 1903; Archiv d. Pharmazie **241**, 358 [1903].
[7]) Bührer, Diss. Basel 1900; Korrespondenzblatt Schweiz. Ärzte **30**, [1900].
[8]) Reed u. Vanderkleed, Chem. Centralbl. **1908**, **I**, 1801.
[9]) Dulong, Journ. de Pharm. et de Chim. **13**, 379 [1827].
[10]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **233**, 311 [1895].
[11]) Cloetta, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **41**, 421 [1898].
[12]) Ecalle, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **17**, 228, 277 [1903].

Umrühren 5 Gewichtsteile Äther (spez. Gew. 0,72) zu und läßt ruhig 24 Stunden stehen. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird dann abgehoben, hierauf gewogen und ihr Gehalt an Trockensubstanz (A) in einer Probe bestimmt. Sodann destilliert man (am besten im Vakuum) den Äther und den größten Teil des Alkohols ab, bis das Gewicht des Rückstandes nun mehr gleich 1,6 A ist. Diesen vermischt man mit 2,4 A Wasser, läßt 24 Stunden, vor Verdunstung geschützt, stehen, bringt das Rohdigitalin auf eine Nutsche und läßt abtropfen, ohne zu saugen. Letzteres wird mit 10proz. Alkohol und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus 95proz. Alkohol unter Anwendung von Blutkohle umkrystallisiert[1]). — Um gleichzeitig Digitalin und Digitonin aus Digitalinum germanicum zu erhalten, s. Kiliani[2]).

Physiologische Eigenschaften: Starkes Herzgift. 0,5 mg bewirkt bei Fröschen nach 15—30 Minuten systolischen Herzstillstand[3]). Die wässerigen Lösungen sind 5mal kräftiger als die wässerig-glycerinhaltigen[4]). Bewirkt Steigerung des Blutdruckes, verursacht wesentlich durch Gefäßkontraktion[5]). In den vorderen Lymphsack eines Frosches von 40 g gebracht, rufen schon 0,0009 g systolischen Herzstillstand hervor[6]). Stark hämolytisch; minder wirksam in wässeriger als in alkoholischer Lösung. Die kritische Konzentration in wässeriger Lösung ist 0,40, in alkoholischer 0,0036[7]). Im Verlaufe einer stärkeren Vergiftung verlieren die Vagusnerven ihre Erregbarkeit[8]). Über kumulative Wirkungen s. Fränkel[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, aus charakteristischen Körnern bestehende Masse. Bei langsamer Abkühlung von 1 T. Digitalin in 2 T. 85proz. Methylalkohol bis auf 45° läßt sich das Glucosid in Form hübscher weißer Nädelchen erhalten, welche teils isoliert, teils zu Warzen vereinigt sind. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Löslichkeit nimmt aber bedeutend zu, wenn gleichzeitig das zweite Glucosid der Samen, das Digitonin, anwesend ist. Leicht löslich in Alkohol sowie in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Chloroform allein und in Äther[3]). Schmilzt gegen 217° unter Gelbfärbung (beginnt gegen 210° schon zu sintern). In konz. Schwefelsäure löst es sich unter goldgelber Farbe, welche auf Zusatz von etwas festem KBr, einer Lösung von Brom in KOH, Salpetersäure oder Ferrichlorid in eine prachtvolle rosenrote bis violette übergeht[3]). Bei der Keller-schen Reaktion entsteht eine feurig carminrote Zone, die untere Schicht des Eisessigs ist hellgelb, später bräunlich gefärbt[10]). Eisenoxydhaltige Schwefelsäure gibt, mit einer sehr kleinen Menge festen Digitalins zusammengebracht, im ersten Moment eine intensiv goldgelbe Farbe und dann eine rote Lösung; die Farbe geht jedoch rasch in Rotviolett über[11]). In konz. HCl löst sich das Digitalin mit gelbgrüner Farbe[12]). Über weitere Farbenreaktionen s. Garnier[13]).

Beim Erhitzen mit verdünnter alkoholischer HCl wird das Digitalin in Digitaligenin, $C_{22}H_{30}O_3$, Digitalose und Glucose gespalten:

$$C_{35}H_{56}O_{14} = C_{22}H_{30}O_3 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_5$$ [14]).

Über mikrochemische Eigenschaften s. Bolland[15]).

Derivate:

Digitaligenin.

$C_{22}H_{30}O_3(C_{23}H_{32}O_3)$ (?).

Bildung: Beim Erhitzen von 1 T. Digitalinum verum mit 8 T. 50proz. Alkohol und 2 T. HCl (spez. Gew. 1,14) im Wasserbade[3]).

---

1) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **233**, 309 [1895].
2) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3561 [1901].
3) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **230**, 250 [1892].
4) Rippetoe, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1347.
5) Tigerstedt, Skand. Archiv f. Physiol. **20**, 115 [1908].
6) Famulener u. Lyons, Chem. Centralbl. **1903**, I, 415.
7) Vandevelde, Chem. Centralbl. **1908**, I, 2047.
8) Lhotak von Lhota, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 350 [1908].
9) Fränkel, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 84 [1904].
10) Keller, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **5**, 275 [1895].
11) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **234**, 273 [1896].
12) Dragendorff, Archiv d. Pharmazie **234**, 69 [1896].
13) Garnier, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **27**, 369 [1908].
14) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2454 [1898].
15) Bolland, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **117**, II b, 697 [1908].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Wird beim Reiben elektrisch. Schmelzp. 210—212°. Löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Schwefelsäure löst es unter den gleichen Farbenreaktionen, wie sie beim Digitalin beschrieben wurden[1]). Ebenso verhält es sich gegen eisenoxydhaltige Schwefelsäure[2]). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure mit größter Wahrscheinlichkeit Toxigenon[3]).

Digitoxin.

Mol.-Gewicht 638.

Zusammensetzung: 63,96% C, 8,46% H, 27,58% O.

$$C_{34}H_{54}O_{11}.$$

Vorkommen: In den Blättern von Digitalis purpurea[4])[5])[6]). — Nicht in den Samen (Kiliani)[7]). Cloetta[6]) behauptet doch, daß die Samen Digitoxin enthalten. — Die in Österreich-Ungarn gesammelten Pflanzen sind gleichwertig mit denen in England, Thüringen und im Harz[8])[9]). — Keller hat eine Methode zur Bestimmung des Digitoxins in der Digitalis vorgeschlagen[10]).

Darstellung: Zur Gewinnung des Digitoxins zieht man nach Schmiedeberg die Blätter zweimal mit Wasser und darauf zweimal mit 50 proz. Alkohol aus. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden mit Bleiacetat und Ammoniak gefällt, das Filtrat neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Chloroform erschöpft. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt eine braune Masse, die neben Digitoxin einen gelben Farbstoff enthält, welcher durch Äther entfernt wird. Der Rückstand wird dann aus 80 proz. Alkohol umkrystallisiert[5]). — Kiliani stellte dasselbe in folgender Weise dar: Das Filtrat von dem Bleiacetatniederschlag wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Sodalösung gereinigt und der Äther verdunstet. Das unreine Digitoxin krystallisiert dabei in grünweißen Krusten und kann durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol-Chloroform unter Zusatz von Äther gereinigt werden[4]).

Physiologische Eigenschaften: Digitoxin ist der wirksamste Bestandteil der Digitalisblätter. Es wirkt stärker hämolytisch als Digitalin[11]). Verursacht stets mehr oder weniger Leukocytose[12]). In den vorderen Lymphsack der Mundhöhle eines Frosches von 40 g gebracht, rufen schon 0,00034 g systolischen Herzstillstand hervor[13]). Über Beeinflussung des Coronarkreislaufes s. Loeb[14]). Über kumulative Wirkungen s. Fränkel[15]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dünne Prismen. Wasserfrei aus Methylalkohol-Chloroform; wasserhaltig aus 85 proz. Alkohol. Die wasserfreien Krystalle schmelzen noch nicht bei 240°, die wasserhaltigen dagegen schon bei 145—150°. Unlöslich in Petroleumäther und Benzol, löslich in Alkohol und Chloroform, mäßig in Äther, Amylalkohol und Wasser (ungefähr 1 : 2000)[16]). Enthält keine Methoxylgruppen und ist aus seinen Lösungen nach Kiliani[7]) durch Gerbsäure nicht fällbar; Keller[10]) beweist aber das Gegenteil. Mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure gibt Digitoxin keine charakteristische Färbung. Die Keller-Kilianische Reaktion ist aber sehr charakteristisch[2])[17]). Digitoxin löst sich in konz. HCl

[1]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **230**, 250 [1892].
[2]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **234**, 273 [1896].
[3]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **237**, 455 [1899]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2454 [1898]; **32**, 2196 [1899].
[4]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **233**, 311 [1895].
[5]) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **3**, 16 [1874].
[6]) Cloetta, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **41**, 421 [1898].
[7]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **234**, 481 [1896].
[8]) Benyschek, Chem. Zentralbl. **1899**, II, 626.
[9]) Ziegenbein, Archiv d. Pharmazie **240**, 454 [1902].
[10]) Keller, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **7**, 125 [1897].
[11]) Vandevelde, Chem. Centralbl. **1908**, I, 750.
[12]) Herzig, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **53**, 157 [1905].
[13]) Famulener u. Lyons, Chem. Zentralbl. **1903**, I, 415.
[14]) Loeb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 64 [1904].
[15]) Fränkel, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 84 [1904]; **57**, 123 [1907].
[16]) Laverman, Chem. Centralbl. **1897**, I 1252.
[17]) Keller, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **5**, 275 [1895]; **7**, 125, 317, 470 [1897].

mit gelber Farbe, die allmählich grün wird[1]). Über mehrere andere Farbenreaktionen s. Lafon[2]) und Laverman[3]).

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird das Digitoxin sehr leicht durch alkoholische HCl in Digitoxigenin, $C_{22}H_{32}O_4$, und Digitoxose, $C_6H_{12}O_4$, gespalten[4]):

$$C_{34}H_{54}O_{11} + H_2O = C_{22}H_{32}O_4 + 2\,C_6H_{12}O_4 .$$

Bei der Einwirkung von wässerig-alkoholischer Natronlauge entsteht digitoxinsaures Natrium[5]).

Nach Cloëtta und Fischer ist das Digitoxin gegen Emulsin und Invertin resistent[6]).

Derivate:

Digitoxigenin.

$C_{22}H_{32}O_4$.

Bildung: Durch Spalten von Digitoxin mit alkoholischer HCl[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle. Beginnen bei 225° zu erweichen und schmelzen bei 230° unter Gelbfärbung[7]). Mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure entsteht eine eigenartige rote Farbe und tritt auffallend starke Fluorescenz auf[4]). Digitoxigenin gibt nicht die Kellersche Reaktion. — Bei Behandlung mit alkoholischer Natronlauge entsteht die Natriumverbindung einer Säure, der Dixgeninsäure $C_{22}H_{34}O_5$ [8]). Digitoxigenin reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Phenylhydrazin, salzsaurem Semicarbazid oder Hydroxylamin[7]). Mit konz. HCl in alkoholischer Lösung entsteht Anhydrodigitoxigenin $C_{22}H_{30}O_3$ [8]).

Dixgeninsäure.[6])[8])

$C_{22}H_{34}O_5$.

Bildung: Bei der Einwirkung von wässerig-alkoholischer Natronlauge auf Digitoxigenin in einer Druckflasche bei 100°. Das Na-Salz wird in Methylalkohol gelöst und mit HCl behandelt.

$$C_{22}H_{32}O_4 + H_2O = C_{22}H_{34}O_5 .$$

Eigenschaften: Nadelbüschel. Schmelzp. 220—230°. Nur langsam löslich in ätzender oder kohlensauren Alkalien, auch beim Erwärmen. Durch Permanganat wird es in alkoholischer Lösung leicht oxydiert.

Derivat: $C_{22}H_{33}O_5Na$. Blätter.

Digitoxinsäure.[5])[8])

$C_{34}H_{56}O_{12}$.

Bildung: Digitoxin oder Digitalin kryst. (Adrian) wird mit wässerig-alkoholischer Natronlauge in einer Druckflasche bei 100° behandelt.

$$C_{34}H_{54}O_{11} + H_2O = C_{34}H_{56}O_{12} .$$

Derivate: $C_{34}H_{55}O_{12}Na + H_2O$. Nädelchen. Physiologisch unwirksam (Boehm).
$Ca(C_{34}H_{55}O_{12})_2 + 3\,H_2O$. Krystalle aus verdünntem Alkohol.

Anhydrodigitoxigenin.[9])[10])

$C_{22}H_{30}O_3$.

Bildung: Aus Digitoxigenin durch Stehen mit Alkohol und konz. HCl unter Wasserabspaltung.

---

1) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **233**, 311 [1895].
2) Lafon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 1463, [1885].
3) Laverman, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1252.
4) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **234**, 273 [1896].
5) Kiliani u. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2196 [1899].
6) Cloetta u. Fischer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 294 [1906].
7) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **234**, 481 [1896].
8) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **237**, 447 [1899].
9) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **237**, 477 [1899].
10) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2454 [1898].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. 215—220°. Gegen eisenhaltige konz. Schwefelsäure verhält es sich genau wie seine Muttersubstanz. Bei Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure entsteht Toxigenon.

Toxigenon.

$C_{19}H_{24}O_3$ oder $C_{20}H_{26}O_3$.

Bildung: Aus Anhydrodigitoxigenin durch Oxydation mittels Chromsäure in Eisessiglösung[1]). Durch Oxydation von Digitaligenin mit Chromsäure[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hemimorphe, milchzuckerähnliche Krystalle (Groth). Bei 220° beginnt Gelbfärbung, selbst bei 250° war aber noch kein eigentliches Schmelzen erfolgt. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Toxigenon reagiert weder mit Sodalösung noch mit Kalilauge. Konz. Salpetersäure löst es unter starker Gelbfärbung.

Digitalein.[3])

Vorkommen: In den Blättern und Samen von Digitalis purpurea.

Darstellung: Aus dem Filtrate der Digitalinfällung durch Dialyse und weitere Reinigung der dialysierten Substanz; zuletzt durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther.

Physiologische Eigenschaften: Herzgift. 0,4 g erzeugt schon dauernde Systole. In den vorderen Lymphsack der Mundhöhle eines Frosches von 40 g gebracht, ruft schon 0,0013 g systolischen Herzstillstand hervor[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, hygroskopische Substanz. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und einem Gemische von 3 T. Aceton und 1 T. Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol und reinem Aceton.

Digitophyllin.[5])

$C_{32}H_{52}O_{10}$ (?).

Vorkommen: In den Digitalisblättern.

Darstellung: Es bleibt in der mit Äther geschüttelten Flüssigkeit bei der Darstellung von Digitoxin nach Kiliani zurück.

Physiologische Eigenschaften: Ist ein Herzgift.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismatische oder tafelförmige Krystalle. Enthalten kein Krystallwasser. Schmelzp. 230—232° (unter Zersetzung). Löslich in Chloroform. Gibt die gleichen Farbenreaktionen mit eisenoxydhaltiger Eisessigschwefelsäure wie Digitoxin; ist aber in Lösungsmitteln weniger löslich als das letztere. Bleibt ganz unverändert beim Erwärmen mit 5 proz. HCl. Konz. HCl spaltet aber Zucker ab.

Krystallisiertes Digitalin.

Arnaud[6]) hat ein Digitaline cristallisée beschrieben. Kiliani beschreibt es als Blättchen vom Schmelzp. 243—246°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, löslich in heißem Benzol. Gibt bei der Spaltung Digitoxose[7]). Es ist dem Digitoxin sehr ähnlich, vielleicht damit identisch[7])[8]). Keller, Arnaud und Adrian sehen Digitoxin und Digitophyllin als identisch mit Digitaline cristallisée an. Astruc und Déjean haben die Digitalisarten der Vogesen und Pyrenäen in bezug auf krystallisiertes Digitalin untersucht.

[1]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **237**, 447 [1899]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2454 [1898].

[2]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **237**, 455 [1899]; Kiliani u. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2196 [1899].

[3]) Kiliani u. Windaus, Archiv d. Pharmazie **237**, 459 [1899].

[4]) Famulener u. Lyons, Chem. Centralbl. **1903**, I, 415.

[5]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **235**, 425 [1897].

[6]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 679 u. 701 [1889].

[7]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **234**, 481 [1896]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2454 [1898].

[8]) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **4**, 25 [1896].

Sie fanden, daß die getrockneten Blätter etwa 10 mal so viel Glucosid geben als die frischen. Ca. 0,1—0,2% geben resp. 0,01—0,02% [1]).

Digalen und Polemik darüber s. Cloetta [2]) und Kiliani [3]).

Über die quantitative Bestimmung der Digitalisglucoside s. Keller [4]). Kritik darüber Barger und Shaw [5]). — Panchaud hat eine Methode für Digitoxin ausgearbeitet [6]).

Elatinerid. [7])

Vorkommen: In den Früchten von Ecballium elaterium A. Rich. neben einem Ferment, Elaterase.

Darstellung: Der Saft der Früchte wird rasch ausgepreßt und in starkem Alkohol aufgenommen. Das Ferment wird hierbei niedergeschlagen und das Glucosid bleibt in Lösung. Der Alkohol wird von dem Filtrat abdestilliert, der Rückstand filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Sand vermischt und zuerst mit Benzol, dann mit Chloroform ausgezogen. Beim Abdampfen des Chloroforms hinterbleibt das Glucosid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Leicht gelb gefärbtes, amorphes, bitter schmeckendes Pulver. Schmilzt unter siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Wird aus der wässerigen Lösung durch $MgSO_4$ gefällt. Gibt mit Schwefelsäure und mit der Mischung von Schwefelsäure und Phenol die Reaktionen des Elaterins. Wird durch Elaterase und Emulsin in einen Zucker und Elaterin gespalten.

Spaltungsprodukt:

Elaterin.

Zusammensetzung: Ist Gegenstand mancher Untersuchungen gewesen [8]). Außer untenstehender Formel sind $C_{20}H_{28}O_5$ [8]) und $C_{22}H_{30}O_6$ [9]) vorgeschlagen. $C_{28}H_{38}O_7$ [10]) verlangt 69,14% C, 7,82% H und 23,04% O.

$$C_{28}H_{38}O_7.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle, Schmelzpunkt 222—223° [11]). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und CS_2, schwer in Benzol, Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe. Unter Zusatz von Phenol entsteht hierbei eine carminrote Färbung. Spaltet bei längerer Einwirkung von H_2SO_4 Essigsäure ab. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht eine Säure, Elaterinsäure. Gibt ein Diacetyl- und ein Bromderivat [12]).

Ericolin.

In Ledum palustre und anderen Ericaceen hat man ein Glucosid isoliert zu haben geglaubt, das bei der Hydrolyse einen harzigen Körper, Ericinol, $C_{10}H_{16}O$, abspalten sollte [13]). Kanger [14]) wie auch Power und Tutin [15]) sind zu dem Ergebnis gekommen, daß Ericolin kein chemisches Individuum ist.

[1]) Astruc u. Déjean, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **27**, 282 [1908].
[2]) Cloetta, Münch. med. Wochenschr. **51**, 1466 [1904]; **53**, 2281 [1906]; **54**, 987 [1907].
[3]) Kiliani, Münch. med. Wochenschr. **54**, 886 [1907]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2996 [1907].
[4]) Keller, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **7**, 125, 317, 470 [1897].
[5]) Barger u. Shaw, Pharm. Journ. and Trans. [4] **19**, 249 [1904].
[6]) Panchaud, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1460.
[7]) Berg, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 85 [1897]. — Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 462.
[8]) Zwenger, Annalen d. Chemie **43**, 359 [1842]. — Walz, Neues Jahrb. f. Pharm. **11**, 21, 278 [1859]. — Köhler, Neues Repert. f. Pharm. **18**, 578 [1869].
[9]) Thoms, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **29**, 9 [1906].
[10]) Berg, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 435 [1906].
[11]) Pollak, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3380 [1906].
[12]) v. Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **27**, 1167 [1906]. — Berg, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 566 [1909].
[13]) Rochleder u. Schwarz, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **9**, 307 [1852]; **11**, 371 [1853]. — Willick, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **9**, 302 [1852]. — Schwarz, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **9**, 298. — Kawalier, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **9**, 290 [1852]. — Thal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1502 [1883].
[14]) Kanger, Chem.-Ztg. **27**, 794 [1903].
[15]) Power u. Tutin, Chem. Centralbl. **1907**, II, 916.

Erysimin.[1])

Mol.-Gewicht 87.

Zusammensetzung: Gefunden 56,48% C und 8,11% H; die aufgestellte Formel verlangt 55,17% C, 8,05% H, 36,78% O.

$$(C_4H_7O_2)_n.$$

Vorkommen: In den Samen von Erysimum aureum.

Darstellung: Durch Extraktion mit Petroleumäther.

Physiologische Eigenschaften: Erysimin ist ein starkes Herzgift.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, hellgelbe, etwas hygroskopische Masse. Schmelzp. 190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Erytaurin.[2])

Vorkommen: In Erythraea Centaurium Pers.

Darstellung: Man perkoliert die getrocknete Pflanze mit 80proz. Alkohol, destilliert den Alkohol ab, filtriert den Rückstand und engt im Vakuum zum dicken Extrakt ein. Letzteres erschöpft man zehnmal mit feuchtem, siedendem Essigäther, dampft die Auszüge zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf, filtriert, schüttelt das Filtrat mit Äther aus, verdünnt die wässerige Lösung, filtriert und verdampft im Vakuum zur Trockne. Man kocht den Rückstand wiederholt mit Essigester aus und läßt den Auszug zur Krystallisation stehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Prismen. Schmeckt stark bitter. $[\alpha]_D = -134,4°$ (v = 11,35 ccm; p = 0,1110 g). Wird durch Bleiessig + NH_3 gefällt, durch Ferricyankalium + $FeCl_3$ gebläut. Emulsin hydrolysiert, wenn auch ziemlich langsam, unter Bildung von Glucose und einem gelblichen Niederschlag.

Erythrocentaurin.[3])

Zusammensetzung: Gefunden aus 2 Analysen, im Durchschnitt 53,17% C und 7,06% H.

$$(C_9H_{14}O_5)_x \ (?).$$

Vorkommen: In Erythraea Centaurium Pers.

Darstellung: Das alkoholische Extrakt der Pflanze wird in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat entbleit, mit Bariumcarbonat digeriert und im Vakuum mit Quarzsand zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit abs. Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Äther versetzt, filtriert, der Äther abdestilliert, die alkoholische Lösung mit Tierkohle entfärbt und der Alkohol im CO_2-Strom abdestilliert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Terpentinartige Masse. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwerer in kaltem Wasser und in Äther. Schmeckt bitter.

Die wässerige Lösung gibt mit Wismutjodidkalium oder Jodlösung gelbe Fällungen, mit Gerbsäure weiße Fällung. Wird beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 in eine zuckerartige, nicht süße Verbindung und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Produkt, Erythrocentaurol, gespalten.

Spaltungsprodukt: Erythrocentaurol ist eine ölige Flüssigkeit. Reagiert sauer. Zeigt Aldehyd- und Phenolcharakter.

Eurybin.[4])

Vorkommen: In Eurybia moschata, einer Compositae auf Neuseeland.

Physiologische Eigenschaften: Für Frösche ist 0,05 g tödliche Dosis. Wirkt auf Warmblüter erst in großen Dosen und verursacht dann heftiges Erbrechen.

[1]) Schlagdenhauffen u. Reeb, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 753 [1900].
[2]) Hérissey u. Bourdier, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **28**, 252 [1908].
[3]) Lendrich, Archiv d. Pharmazie **230**, 48 [1892].
[4]) Mercks Jahresbericht **1893**, 12.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes, schwach gelbliches, bitter schmeckendes Pulver. Löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch basisches Bleiacetat gefällt. Tannin erzeugt einen flockigen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist. Wirkt nach Kochen mit verdünnter H_2SO_4 reduzierend und spaltet ein in Alkohol lösliches Harz ab.

Evonymin.[1])

Vorkommen: In der Rinde von Evonymus atropurpureus, besonders in den Ästen.

Darstellung: Die zerkleinerte Rinde wird mit 70proz. Alkohol extrahiert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand auf Sirupkonsistenz eingedampft, nach Entfernung von den abgeschiedenen Massen mit Wasser verdünnt und mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat wird entbleit, neutralisiert und mit Gerbsäure gefällt, die Fällung mit abs. Alkohol extrahiert und das Extrakt mit ZnO eingetrocknet. Der Rückstand wird mit abs. Alkohol erschöpft, das Extrakt mit Äther versetzt, filtriert und zur Krystallisation eingedunstet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther. Ist ein Herzgift. $^1/_{15}$—$^1/_{10}$ mg ruft systolischen Stillstand hervor.[2])

Gastrolobin.[3])

Die Blätter und jungen Zweige von Gastrolobium bilobum sollen ein Glucosid enthalten. Es ist schwarz (?), leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Ammoniak und wird beim Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt.

Gentiamarin.[4])

Mol.-Gewicht: Berechnet aus der Formel 372; gefunden als Mittel von drei Bestimmungen 310.

Zusammensetzung: Gefunden bei einer Analyse 51,85% C und 6,16% H.

$$C_{16}H_{20}O_{10}.$$

Vorkommen: In der Wurzel von Gentiana lutea.

Darstellung: Die bei der Darstellung von Gentiopikrin erhaltene absolut alkoholische Mutterlauge wird eingedampft und der Sirup mit Äther und Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand wird mit Wasser gelöst, die Lösung mit Tannin gefällt, das Filtrat mit überschüssigem Tannin versetzt und mit $MgSO_4$ gesättigt. Die entstandene Fällung wird mit einer gesättigten Lösung von $MgSO_4$ gewaschen, in 80proz. Alkohol gelöst und die alkoholische Tannatlösung mit Bleihydroxyd zersetzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes Pulver. $[\alpha]_D = -80$ bis $-90°$. Löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen. Färbt sich mit Eisensalz mäßig schwarz. Reduziert die Fehlingsche Lösung. Emulsin und heiße verdünnte H_2SO_4 hydrolysieren zu Glucose und einem amorphen braunen Körper.

Gentiopikrin.[5])

Mol.-Gewicht[6]): In Wasser ist kryoskopisch gefunden als Mittel von vier Bestimmungen 369; berechnet aus der Formel 356.

Zusammensetzung[7]): Gefunden mit der wasserfreien Substanz als Mittel aus drei Analysen 53,38% C und 5,80% H; $C_{16}H_{20}O_9$ verlangt 53,93% C, 5,62% H und 40,35% O.

$$C_{16}H_{20}O_9\ (+\tfrac{1}{2}\ H_2O).$$

Vorkommen: In der frischen Wurzel von Gentiana lutea und in Chlora perfoliata[6]).

---

[1]) Romm, Pharmaz. Centralhalle **26**, 220 [1885].
[2]) Meyer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 163 [1882/83].
[3]) Müller u. Rummel, Chem.-Ztg. **1880**, 189; nach van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 246.
[4]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1071 [1905].
[5]) Kromayer, Archiv d. Pharmazie **150**, 27 [1862].
[6]) Bourquelot u. Bridel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 114 [1910].
[7]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1059 [1905].

Darstellung: Die Wurzel wird mit 65 proz. Alkohol extrahiert, der Auszug mit Wasser verdünnt und diese Lösung mit Essigäther ausgeschüttelt. Nach der Konzentration der essigätherischen Lösung erhält man einen Sirup, der krystallinisch ausfällt. Die Krystallmasse wird zuerst aus abs. Alkohol, dann aus Essigäther umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ortorhombische Krystalle. Aus Wasser umkrystallisiert enthält es $\frac{1}{2}$ H_2O, aus abs. Alkohol und Essigester kein Krystallwasser. Schmilzt wasserhaltig bei 122°, verliert dann das Wasser, wird wieder fest und schmilzt zum zweitenmal bei 191°. $[\alpha]_D = -201,2°$ für wasserfreie Substanz in wässeriger Lösung (p = 0,80 g; v = 14 ccm). Löst sich bei 15° in 4 T. Wasser; in 2,3 T. Alkohol von 60%; in 5,3 T. Alkohol von 80%; in 23,3 T. von 95% und in 54 T. von 99,1%; in 6,9 T. siedenden Alkohols; bei 17° in 23 T. Essigäther, mit Wasser gesättigt und in 943 T. wasserfreien Essigäthers; unlöslich in Äther. Schmeckt intensiv bitter.

Gentiopikrin ist ein Lacton. Reduziert die Fehlingsche Lösung. Gibt mit Ammoniummolybdat und konz. H_2SO_4 eine blaue, mit $ZnCl_2$ und konz. H_2SO_4 eine rote, mit Uranacetat und NH_3 eine orangerote Farbe. Emulsin[1]) hydrolysiert zu Glucose und Gentiogenin nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{20}O_9 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_{12}O_6 .$$

Beim Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt Spaltung in Glucose und einen dem Saliretin analogen, harzartigen Körper.

Derivate: **Kaliumgentiopikrinat** $C_{16}H_{21}O_{10}K$ und **Bariumgentiopikrinat**[2]) $(C_{16}H_{21}O_{10})_2Ba$ geben mit $FeCl_3$ eine gelbe Färbung. **Bleiverbindung**[2]) $(C_{16}H_{21}O_{10})_2Pb$, 6 PbO. Weißgelber Niederschlag, der beim Zusatz von ammoniakalischem Bleiacetat entsteht.

Pentacetylgentiopikrin.[2])

$C_{16}H_{15}O_4(C_2H_3O_2)_5$.

Bildung: Durch Erhitzen von Gentiopikrin mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von $ZnCl_2$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 139°. $[\alpha]_D = -164°$ in 90 proz. Alkohol.

Spaltungsprodukt:

Gentiogenin.

$C_{10}H_{10}O_4$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Nadeln. Löslich in 12 T. kochenden Alkohols von 60% und in 25 T. kochenden Methylalkohols; wenig löslich in Essigester, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. Die Lösung in konz. H_2SO_4 wird bei allmählichem Versetzen von Wasser blau unter Bildung eines Äthers $C_{20}H_{18}O_7$. Gibt mit Acetanhydrid und ein wenig $ZnCl_2$ ein Tetracetat $C_{10}H_6(C_2H_3O_2)_4$.

Globularin.[3])[4])

Zusammensetzung[4]): Aus zwei Analysen als Mittel gefunden 55,83% C und 6,02% H; berechnet 55,81% C, 6,07% H und 38,12% O.

$C_{15}H_{20}O_8$ (?).

Vorkommen: In den Blättern von Globularia alypum und Globularia vulgaris.

Darstellung:[4]) Die Blätter werden zuerst mit CS_2, dann mit Äther und schließlich Chloroform extrahiert. Das Chloroformextrakt wird in Wasser gelöst, mit Bleiacetat und Bleiessig gefällt und das entbleite Filtrat eingedampft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Reagiert sauer. Wird von verdünnten Säuren in Glucose und Globularetin gespalten.

1) Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. **9**, 220 [1899].
2) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1064 [1905].
3) Walz, Neues Jahrb. f. Pharmazie **13**, 281 [1857].
4) Heckel u. Schlagdenhauffen, Annales de Chim. et de Phys. [5] **28**, 67 [1883].

Spaltungsprodukt:

Globularetin.

C_9H_6O.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Harz. Löslich in Kalilauge und verwandelt sich beim Erwärmen der Lösung durch Wasseraufnahme in Zimtsäure.

Glucobernsteinsäure.[1]

In den unreifen Früchten von Ribes rubrum und R. grossularia, sowie auch in Äpfeln, Pflaumen, Kirschen, Bananen usw. kommt ein bisher nicht isoliertes Glucosid vor, dessen Anwesenheit in dem Saft der Früchte durch das Aufnehmen von Jod unter Entfärbung konstatiert wird. Es entsteht hierbei ein Jodderivat, das in Monojodbernsteinsäure und Glucose gespalten werden kann.

Gratiolin.

Zusammensetzung: Gefunden im Durchschnitt aus drei Analysen 62,51% C und 8,54% H; $C_{43}H_{70}O_{15}$ verlangt 62,47% C, 8,47% H und 29,06% O.

$C_{43}H_{70}O_{15}$.

Vorkommen: Im Kraute von Gratiola officinalis, von Gratiosolin begleitet[2]).

Darstellung: Das Kraut wird mit 50 proz. Alkohol extrahiert, der Auszug mit Bleihydroxyd behandelt, das Gemenge mit Alkohol perkoliert und der Alkohol von Perkolat abdestilliert. Der Rückstand wird aus abs. Alkohol umkrystallisiert[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, seidenglänzende Nadeln. Beginnt bei 222° zu sintern und schmilzt bei 235—237°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, gar nicht in Äther. Konz. H_2SO_4 löst mit hellgelber Farbe, die bald in Rosa und nach einigen Stunden in Kirschrot übergeht; die Lösung zeigt auch eine prachtvoll gelbe Fluorescenz. Bei kurzem Kochen mit verdünnter, alkoholischer Salzsäure erfolgt Spaltung in Glucose und Gratioligenin nach der Gleichung:

$$C_{43}H_{70}O_{15} + H_2O = C_{37}H_{60}O_{10} + C_6H_{12}O_6 .$$

Spaltungsprodukte:

Gratioligenin.[3])

$C_{37}H_{60}O_{10}$.

Zusammensetzung: Mittel aus drei Analysen 66,97% C und 8,99% H; berechnet 66,86% C, 9,03% H und 24,11% O.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange Nadeln aus abs. Alkohol. Schmelzp. 285°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Zeigt beim Lösen in konz. H_2SO_4 dieselben Farbenerscheinungen und noch stärkere Fluorescenz als Gratiolin. Gratioligenin ist ein sekundäres Glucosid und zerfällt seinerseits bei fünfstündigem Kochen in verdünnter alkoholischer Lösung mit Salzsäure in Glucose und Gratiogenin nach der Gleichung:

$$C_{37}H_{60}O_{10} + H_2O = C_{31}O_{50}O_5 + C_6H_{12}O_6 .$$

Gratiogenin.

$C_{31}H_{50}O_5$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tafeln (aus abs. Alkohol). Löslich in Alkohol, weniger in Äther, unlöslich in Wasser.

---

[1]) Brummer u. Chuard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 595 [1886].

[2]) Marchand nach van Rijn, Glucoside. Berlin 1909. S. 426. — Walz, Jahresberichte d. Chemie **1851**, 569; **1858**, 518.

[3]) Retzlaff, Archiv d. Pharmazie **240**, 561 [1902].

Gratiosolin.[1])

$C_{40}H_{84}O_{25}$ (?).

Vorkommen: In Gratiola officinalis.

Darstellung: Der wässerige Auszug des Krautes wird mit Bleiessig gefällt, das mit Na_2CO_3 entbleite Filtrat mit Gerbsäure gefällt und die mit Bleihydroxyd zersetzte Fällung mit heißem Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wird mit Tierkohle entfärbt, zur Trockne verdampft, zuerst mit Äther, dann mit kaltem Wasser ausgezogen und die wässerige Lösung eingedampft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzp. 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. Bei mäßigem Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird es in Zucker und Gratiosoletin gespalten.

Spaltungsprodukte: **Gratiosoletin** $C_{40}H_{37}O_{17}$ (?) ist noch ein Glucosid und wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker, amorphes **Gratiosoleretin** $C_{34}H_{52}O_9$ (?) und **Hydrogratiosoleretin** $C_{34}H_{56}O_{11}$ (?) gespalten.

Gymneminsäure.[2])

Zusammensetzung: Gefunden im Durchschnitt aus zwei Analysen 60,73% C und 8,71% H; $C_{32}H_{55}O_{12}$ verlangt 60,85% C, 8,71% H und 30,44% O.

$C_{32}H_{55}O_{12}$.

Vorkommen: Als Kalisalz in den Blättern von Gymnema sylvestre, G. hirsuta und G. montanum.

Darstellung: Das alkoholische Extrakt der Blätter wird in Wasser gelöst, die Lösung mit einer Mineralsäure gefällt und der gewaschene Niederschlag getrocknet.

Physiologische Eigenschaften: Auf die Zunge gebracht vernichtet die Säure den Geschmack für Süßes.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Harzartiger Körper. Schmelzp. etwa 60°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit schön roter Farbe; die Lösungen in konz. H_2SO_4 und HNO_3 sind intensiv rot. Die Lösung des Glucosids wird durch Bleiacetat, Barium- und Calciumsalze gefällt. Die Säure ist einbasisch. Gibt bei höherer Temperatur nach Kreosot riechende Dämpfe. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in ein dunkles Harz und einen die Fehlingsche Lösung reduzierenden Körper gespalten.

Salze: **Silbergymnemat** $C_{32}H_{54}O_{12}Ag$ und **Bleigymnemat** $(C_{32}H_{54}O_{12})_2Pb$ sind schwarze, amorphe Körper.

Helianthemumglucosid.[3])

Vorkommen: In Helianthemum canadense.

Darstellung: Der wässerige Auszug des alkoholischen Extraktes wird mit Benzol ausgeschüttelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln. Ist nicht näher untersucht worden.

Helleborein.

Zusammensetzung: Husemann und Marmé[4]) fanden im Durchschnitt von drei Analysen 52,27% C und 7,09% H und berechneten daraus die Formel $C_{26}H_{44}O_{15}$. Thaeter[5]) fand als Mittel von zwei Bestimmungen 56,15% C und 7,42% H; die von ihm angenommene Formel $C_{37}H_{56}O_{18}$ verlangt 56,34% C, 7,10% H und 36,54% O.

$C_{26}H_{44}O_{15}$ und $C_{37}H_{56}O_{18}$.

---

[1]) Marchand nach van Rijn, Glucoside. Berlin 1909. S. 426. — Walz, Jahresberichte d. Chemie **1851**, 569; **1858**, 518.
[2]) Hooper, Chem. News **59**, 159 [1889].
[3]) Crutcher, Amer. Journ. of Pharmacy **60**, 390 [1888].
[4]) Husemann u. Marmé, Annalen d. Chemie **135**, 55 [1865].
[5]) Thaeter, Archiv d. Pharmazie **235**, 414 [1897].

Vorkommen: Neben Helleborin in der Wurzel und den Wurzelblättern von Helleborus niger und, obgleich in viel kleinerer Menge, in H. viridis.

Darstellung:[1]) Die zerkleinerte Wurzel wird zuerst mit Äther, dann mit siedendem Wasser extrahiert. Der mit Alkohol versetzte, wässerige Auszug wird filtriert, das Filtrat destilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung mit basischem Bleiacetat versetzt. Man entbleit das Filtrat mit Natriumsulfat, fügt Gerbsäurelösung unter Vermeidung von Überschuß zu und dekantiert die Flüssigkeit vom gebildeten Tanninniederschlage, der in Alkohol suspendiert mit frisch gefälltem Bleihydroxyd zersetzt wird. Das Bleitannat wird dann mit Alkohol ausgekocht, die filtrierte Lösung ziemlich konzentriert und nach dem Erkalten mit Äther gefällt. Wird durch wiederholtes Lösen in abs. Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt.

Physiologische Eigenschaften:[2]) Helleborein ruft Herzlähmung und Erscheinungen von Narkose hervor. Per os gegeben ist für ausgewachsene Katzen 300 mg tödliche Dosis, subcutan gegeben bewirken viel kleinere Dosen den Tod.

Das Spaltungsprodukt übt dagegen keine ersichtliche Wirkung auf den Organismus aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus abs. Alkohol in Warzen feiner Nädelchen, die sich zu einem gelblichweißen Pulver zerreiben lassen und etwas hygroskopisch sind. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung bleibt eine gelbliche, harzartige Masse zurück. Besitzt einen süßlichen Geschmack. Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Äther. Konz. Schwefelsäure löst mit braunroter, allmählich in Violett übergehender Farbe.

Wird Helleborein mit verdünnten Säuren erhitzt, erfolgt Spaltung in Glucose und Helleboretin (nach Husemann und Marmé) oder in Glucose, Helleboretin und Essigsäure (nach Thaeter) nach der Gleichung:

$$C_{26}H_{44}O_{15} = C_{14}H_{20}O_3 + 2\,C_6H_{12}O_6 \text{ (H. und M.) oder}$$

$$C_{37}H_{56}O_{18} + 5\,H_2O = C_{19}H_{30}O_5 + 2\,C_6H_{12}O_6 + 3\,C_2H_4O_2 \text{ (Thaeter).}$$

Spaltungsprodukt:

Helleboretin.

Zusammensetzung: Husemann und Marmé erhielten als Mittel von zwei Analysen 71,21% C und 8,49% H und stellten die Formel $C_{14}H_{20}O_3$ auf. Thaeter fand aus zwei Analysen das Mittel 67,52% C und 8,67% H und als Formel $C_{19}H_{30}O_5$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet sich bei der Hydrolyse des Helleboreins als dunkelveilchenblauer Niederschlag aus, der nach Waschen und Trocknen bei 100° ein graugrünes Pulver bildet. Schmilzt erst über 200°. Löslich in Alkohol mit violetter Farbe, unlöslich in Wasser und Äther. Löst sich in konz. Salpetersäure mit intensiv violetter Farbe. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure entstehen neben Ameisensäure wahrscheinlich Butter- oder Valeriansäure, dagegen keine phenolartigen Körper.

Helleborin.

Zusammensetzung: Gefunden im Durchschnitt von zwei Analysen: von Husemann und Marmé[3]) 75,53% C und 7,51% H; $C_{36}H_{42}O_6$ verlangt 75,78% C, 7,37% H und 16,85% O, von Thaeter[4]) 72,94% C und 10,87% H; $(C_6H_{10}O)_x$ verlangt 73,47% C, 10,20% H und 16,33% O.

$$C_{36}H_{42}O_6 \text{ und } (C_6H_{10}O)_x.$$

Vorkommen: Findet sich nur spurenweise in Helleborus niger, reichlicher in den Wurzeln älterer Exemplare von H. viridis[3]).

Darstellung:[4]) Das ätherische Extrakt der Wurzel wird mit Petroläther behandelt, bis alle Fette in Lösung gegangen sind und der Rückstand in kaltem Aceton gelöst. Das ungelöst zurückbleibende Helleborin wird mit Aceton gewaschen und aus Ätheralkohol umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Das Helleborin ist ein starkes Narkoticum[3]).

[1]) Thaeter, Archiv d. Pharmazie **235**, 414 [1897].
[2]) Husemann u. Marmé, Annalen d. Chemie **135**, 60 [1865].
[3]) Husemann u. Marmé, Annalen d. Chemie **135**, 61 [1865].
[4]) Thaeter, Archiv d. Pharmazie **235**, 423 [1897].

Chemische und physikalische Eigenschaften: Weiße, konzentrisch gruppierte Nadeln. Erst über 250° erfolgt Schmelzung und Verkohlung. Leicht löslich in kochendem Alkohol und in Chloroform, wenig löslich in Äther, unlöslich in kaltem Wasser. Die alkoholische Lösung schmeckt außerordentlich scharf. Konz. Schwefelsäure löst das Glucosid mit prachtvoll und intensiv hochroter Farbe. Wird von kochender verdünnter Schwefelsäure sehr langsam in Zucker und einen harzartigen, in kochendem Alkohol löslichen Körper, Helleboresin, gespalten. Husemann und Marmé fanden bei einer Analyse des Spaltungsprodukts 78,08% C und 7,86% H und berechneten daraus die Formel $C_{30}H_{38}O_4$. Nach ihnen wäre die Spaltungsgleichung:

$$C_{36}H_{46}O_6 + 4\,H_2O = C_{30}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_6 .$$

Hydrangin.

Zusammensetzung: Gefunden als Mittel von vier Analysen 66,93% C, 4,14% H; die daraus abgeleitete Formel $C_{34}H_{25}O_{11}$ verlangt 66,99% C, 4,10% H und 28,91% O.

$$C_{34}H_{25}O_{11} .$$

Vorkommen: In der Wurzel von Hydrangea arborescens[1]).

Darstellung: Die Wurzel wird mit Alkohol perkoliert, der Alkohol vom Perkolat abdestilliert und der Rückstand mit 1 proz. Schwefelsäure erschöpft. Man schüttelt dann die saure Lösung zuerst mit Chloroform, dann mit Äther aus. Die ätherische Lösung scheidet beim Verdampfen das Glucosid aus, das durch Behandlung mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus abs. Alkohol gereinigt wird[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, sternförmig gruppierte Nadeln. Schmelzp. 235° (nach Bondurant), 228° (nach Schröter). Gibt mit konz. H_2SO_4 eine violettrote Fluorescenz, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Alkalien und Ammoniak lösen mit opalblauer Fluorescenz. Wird beim Erhitzen mit verdünnter HCl in Glucose und einen in Chloroform löslichen, braunroten, harzartigen Körper gespalten.

Hyoscypikrin.[3])

Zusammensetzung: Zwei Analysen gaben als Mittel 54,25% C und 8,94% H.

Vorkommen: In dem Kraute von Hyoscyamus niger.

Darstellung: Die Samen werden mit 90 proz. Alkohol extrahiert, der Alkohol abdestilliert, der wässerige Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt und dann mit Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag wird in verdünntem Alkohol mit Bleicarbonat zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und der Alkohol abdestilliert. Wird zu weiterer Reinigung in Wasser gelöst und mit Gerbsäure noch einmal behandelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblich gefärbte, amorphe Masse von bitterlichem Geschmack. Wird beim Kochen mit verdünnter HCl hydrolysiert. Dabei entstehen ein gärungsfähiger Zucker und ein sich in gelblichweißen Flocken ausscheidender Körper, der trocken und zerrieben ein gelblichweißes Pulver von bitterem Geschmack, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, darstellt.

Jasmiflorin.[4])

Vorkommen: Neben Syringin in den Zweigen von Jasminum nudiflorum.

Darstellung: Die zerschnittenen Zweige werden mit kochendem Wasser, das etwas suspendiertes $CaCO_3$ enthält, ausgezogen, der Auszug unter vermindertem Druck zur Extraktdicke eingedampft und der Rückstand mit feuchtem, kochendem Essigäther ausgezogen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine sirupartige Flüssigkeit aus. Man dekantiert den Essigäther ab, löst den Sirup in 95 proz. Alkohol und dampft die alkoholische Lösung ein. Man löst den Rückstand in Wasser und fällt die Lösung zuerst mit Bleiacetat, filtriert und fällt

[1]) Bondurant, Amer. Journ. of Pharmacy **59**, 122 [1887].

[2]) Schröter, Amer. Journ. of Pharmacy **61**, 117 [1889].

[3]) Höhn, Archiv d. Pharmazie **191**, 215 [1870].

[4]) Vintilesco, Recherches sur les glucosides de quelques plantes de la famille des Oléacées. Thèse. Paris 1906. S. 72; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 529 [1906].

dann mit Bleiessig. Der Niederschlag wird mit verdünnter H_2SO_4 zersetzt, die Lösung im Vakuum verdampft und der Rückstand mit abs. Alkohol aufgenommen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliches, amorphes Pulver. $[\alpha]_D = -145°$ ($p = 0,151$ g; $v = 15$ ccm). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung schmeckt sehr bitter und ein wenig aromatisch. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine braunrote Färbung, die bei Wasserzusatz unter Abscheidung brauner Flocken in Gelb verwandelt wird. Wird durch Emulsin oder durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und einen weißen Körper gespalten.

Jasminin.[1])

Vorkommen: In den Blättern von Jasminium fruticans.

Darstellung: Die getrockneten Blätter werden mit Alkohol ausgezogen, das Extrakt in Wasser aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit Na_2CO_3 ausgefällt. Man verdünnt das letzte Filtrat, versetzt es mit einer Bleiacetatlösung, filtriert, fällt mit Bleiessig, filtriert und entbleit das Filtrat mit Na_2CO_3. Beim Eindampfen der entbleiten Lösung scheidet sich das Glucosid aus und wird zuerst mit gesättigtem Na_2SO_4, dann mit 95 proz. Alkohol gewaschen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes Pulver. Schmeckt bitter. Wird von Tannin und Bleiessig (?) gefällt.

Kawarin.[2])

Zusammensetzung: Bei zwei Analysen wurde als Mittel gefunden 58,92% C, 8,45% H und 9,10% Methoxyl.

Vorkommen: In der Kawarwurzel, einer Droge aus einer in Transvaal vorkommenden Asclepiadaceae.

Darstellung: Der alkoholische Auszug der mit Äther erschöpften Wurzel wird wie bei der Kondurangindarstellung behandelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast farbloses, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 188°. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung ist optisch inaktiv und schäumt stark; trübt sich beim Erhitzen, wird gallertartig und klärt sich wieder beim Erkalten. Wird durch verdünnte Schwefelsäure in einen amorphen Körper und einen gärungsfähigen, rechtsdrehenden Zucker gespalten.

Kellin.[3])

Vorkommen: In den Samen von Ammi Visnaga.

Darstellung: Die Samen werden mit Alkohol und gelöschtem Kalk gemischt, zur Trockne eingedampft und mit Äther ausgezogen. Das eingedampfte Extrakt wird aus kochendem Wasser, warmem Eisessig und wieder aus Wasser umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Ist ein Brech- und narkotisches Mittel.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, feine, seidenartige Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, leicht löslich in Äther.

Kondurangin.

Mol.-Gewicht: Gefunden 789, berechnet 796.

Zusammensetzung[4]): Gefunden im Mittel aus sechs Analysen 60,40% C, 7,65% H. Zwei Bestimmungen gaben im Durchschnitt 7,72% Methoxyl. Berechnet 60,30% C, 7,53% H, 32,17% O und 7,78% Methoxyl.

$$C_{40}H_{60}O_{16}.$$

---

[1]) Schlagdenhauffen u. Reeb, Union pharmaceutique 47, 49 [1906]; nach Vintilesco, Recherches sur les glucosides usw.

[2]) Boehm u. Kubler, Archiv d. Pharmazie 246, 663 [1908].

[3]) Mustapha, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 89, 442 [1879].

[4]) Kubler, Archiv d. Pharmazie 246, 620 [1908].

Vorkommen: In der Rinde von Marsdenia Condurango. Vulpius[1]), Carrara[2]) und Bocquillon[3]) erhielten das Condurangoglucosid in verschiedenen Modifikationen, deren Existenz Kubler nicht bestätigen konnte.

Darstellung:[4]) Aus dem alkoholischen Auszug der mit Äther vorher erschöpften Rinde nach einem umständlichen Reinigungsverfahren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes, hellgelbes, ziemlich hygroskopisches Pulver. Sintert bei 147°. Löslich in Chloroform, Aceton, Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Die wässerige Lösung schmeckt rein bitter, schäumt stark beim Schütteln, reagiert sauer und ist optisch inaktiv. Enthält 2 CH_3O-Gruppen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Glucose und eine amorphe, rotbraune Masse, wobei ein intensiver Geruch auftritt. Das amorphe Spaltungsprodukt zersetzt sich bei 100°, ist löslich in wenig, aber trübt sich auf Zusatz von mehr Alkohol. Sehr wenig löslich in Wasser. Gibt bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge Zimtsäure und bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers, der bei 25° schmilzt und in Alkohol, Äther und heißem Wasser löslich ist.

Beim Erwärmen wässeriger Konduranginlösungen auf 60—65° beobachtet man eine Trübung, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Wird die Lösung längere Zeit auf 100° erhitzt, bildet sich ein Niederschlag, der sich in Wasser nicht mehr auflöst.

Leukoglucodrin.[5])

$C_{27}H_{42}O_{10}$ oder $C_{27}H_{44}O_{10}$.

Vorkommen: In den Blättern von Leucodendron concinuum.

Darstellung: Man reinigt das alkoholische Extrakt der Blätter mit Bleiacetat, dampft etwas ein, um das nicht glucosidische Leukodrin auskrystallisieren zu lassen. Wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, amorphes Pulver. Zeigt keinen deutlichen Schmelzpunkt. In Alkohol ist $[\alpha]_D = -40{,}25°$. Ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten gallertartig ab. Konz. H_2SO_4 löst mit gelber Farbe, welche beim Erhitzen von Rotgelb und Dunkelrot in Braunrot übergeht. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 erfolgt Spaltung in einen Zucker und einen nicht krystallinischen Körper, der mit Essigsäureanhydrid ein krystallisiertes Acetylderivat liefert.

Linarin und Pectolinarin.[6])

Vorkommen: In den Blättern und Blüten von Linaria vulgaris sind zwei Glucoside vorhanden, die sich nur durch 2 H_2O voneinander scheiden. Jedes der beiden tritt in zwei Modifikationen auf.

I. α-Linarin.

Zusammensetzung: Gefunden im Mittel aus zwei Analysen 56,88% C und 5,23% H; berechnet aus $C_{50}H_{50}O_{25}$, 57,14% C, 4,76% H und 38,10% O.

$C_{50}H_{50}O_{25}$.

Bildung: Aus α-Pectolinarin beim Kochen mit Wasser.

Darstellung: Die Blüten werden zuerst mit Petroleumäther, dann mit kochendem Alkohol extrahiert. Man läßt den alkoholischen Auszug erkalten, erhitzt ihn am nächsten Tage am Rückflußkühler, bis das Magma nahezu gelöst ist, filtriert rasch an der Pumpe, kocht das ungelöst gebliebene Linarin mit 60 proz. Alkohol aus und krystallisiert das so gereinigte Glucosid aus 50 proz. Essigsäure um.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr feine Nadeln. Schmelzp. 265°. $[\alpha]_D^{18°} = -61{,}8°$ (0,9825 g Substanz gelöst in einer Mischung von 25 ccm konz. HCl und

[1]) Vulpius, Archiv d. Pharmazie **223**, 299 [1885].
[2]) Carrara, Gazzetta chimica ital. **21**, 204 [1891]; **22**, 236 [1892].
[3]) Bocquillon, Journ. de Pharm. et de Chim. **24**, 485 [1891].
[4]) Kubler, Archiv d. Pharmazie **246**, 620 [1908].
[5]) Merck, Jahresber. f. **1895**, 1.
[6]) Klobb, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 858 [1908].

50 ccm H_2O). Wenig löslich in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in kochendem Wasser und in Alkohol; löslich in Alkalien. Konz. H_2SO_4 löst mit goldgelber, konz. HCl mit grünlichgelber Farbe. Löslich in Phenol, mit welchem es ein Additionsprodukt zu geben scheint. Wird von verdünnter Salzsäure in Linarphenol, Anhydrolinarphenol und einen Zucker gespalten. Löst man α-Linarin in Normalkalilauge, läßt 24 Stunden stehen und neutralisiert mit H_2SO_4, so scheidet sich das **β-Linarin** aus und wird aus Essigsäure umkrystallisiert. Bündeln großer Nadeln. Schmelzp. 257—260°. Liefert bei der Hydrolyse mittels verdünnter HCl Anhydrolinarphenol.

II. α-Pectolinarin.

Zusammensetzung: Gefunden im Durchschnitt aus zwei Analysen 55,02% C und 5,42% H; $C_{50}H_{54}O_{27}$ verlangt 55,25% C, 4,97% H und 39,78% O.

$$C_{50}H_{54}O_{27}.$$

Darstellung: Aus dem von Linarin abfiltrierten alkoholischen Auszug entsteht eine Fällung, die nach Kochen mit kaltem Wasser unreines Pectolinarin darstellt. Kommt auch in dem zur Auskochung des Linarins angewandten 60 proz. Alkohol vor und wird daraus beim Erkalten gelatinös gefällt. Die Fällung wird mit kaltem Wasser gewaschen und wiederholt in kochendem Wasser gelöst, das beim Erkalten das Glucosid ausfällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Strohgelbes Pulver. Schmelzp. 188—190°. Die Löslichkeit in 95 proz. Alkohol ist bei 80° 0,582%, bei 16° 0,097%; in siedendem Wasser 0,24%.

Löslich in konz. H_2SO_4 und HCl und in wässerigen Alkalien. Geht durch Kochen mit Wasser in α-Linarin über. Wird von heißen, verdünnten Säuren hydrolysiert unter Bildung von Linarphenol und Anhydrolinarphenol. Läßt man das α-Pectolinarin 24 Stunden in Normalkalilauge gelöst stehen und säuert die Lösung an, so fällt das **β-Pectolinarin** aus, das gelbe Sphärokrystalle bildet und bei der Hydrolyse mit kochender HCl ausschließlich Linarphenol liefert.

Spaltungsprodukte:

Linarphenol.

$$C_{19}H_{14}O_7.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Eisessig in langen, orangeroten Nadeln mit 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. H_2O. Verliert bei 120—130° die Essigsäure- und Wassermoleküle unter Bildung von einem citronengelben Pulver. Schmelzp. 277—279°. Löslich in Äther, Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform. Wird beim Eindampfen der alkoholischen Lösung verändert. Liefert ein in langen Nadeln krystallisierendes **Triacetylderivat** vom Schmelzp. 248—250°.

Anhydrolinarphenol.

$$C_{19}H_{12}O_6.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgebe Nadeln aus Essigsäure. Schmelzp. 267—268°. Löslich in Alkalien und konz. Säuren, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzin und Chloroform. **Triacetylderivat** $C_{19}H_9O_6(C_2H_3O)_3$; Nadeln vom Schmelzp. 198—200°. **Tribenzoylderivat;** Nadeln vom Schmelzp. 199—201°.

Loganin.[1])

Zusammensetzung: Gefunden im Mittel aus zwei Analysen 53,56% C und 6,60% H.

$$C_{25}H_{34}O_{14}\ (?).$$

Vorkommen: In der Pulpa, in welcher die Samen von Strychnos nux vomica liegt.

Darstellung: Die getrocknete Pulpa wird mit Chloroform-Alkohol heiß perkoliert; beim Erkalten scheidet sich das Glucosid aus und wird wiederholt umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 215°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther und Chloroform. Gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 eine schöne rote Farbe, die beim Stehen in Dunkelviolett übergeht. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in einen Zucker und Loganetin.

---

[1]) Dunstan u. Short, Pharm. Journ. and Trans. [3] **14**, 1025 [1883/84].

Loliin.[1])

Vorkommen: In den Samen von Lolium temulentum.

Darstellung: Aus dem alkoholischen Auszug der Samen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe zähe Masse. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und flüchtige, aromatische Säuren gespalten.

Lupinid (Lupinin).[2])

Zusammensetzung: Gefunden im Mittel aus drei Analysen 54,63% C, 5,47% H; $C_{29}H_{32}O_{16}$ verlangt 54,72% C, 5,03% H und 40,25% O. $C_{29}H_{32}O_{16} + 7\ H_2O$ verlangt 16,53% H_2O; gefunden 16,6%.

$$C_{29}H_{32}O_{16} + 7\ H_2O.$$

Vorkommen: In der gelben Lupinenpflanze, Lupinus luteus. Der Namen Lupinid ist von van Rijn vorgeschlagen anstatt des ersten Namens Lupinin, das einem Alkaloid gegeben ist.

Darstellung: Man extrahiert die getrocknete Pflanze in der Wärme mit 50proz. Alkohol und fällt das Extrakt mit Bleiessig. Der Niederschlag wird mit H_2S zerlegt und mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Lupinid ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblichweiße, fein krystallinische Masse. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Ammoniak und Alkalien mit tiefgelber Farbe gelöst, aber durch Zusatz von Säuren wieder gefällt. Schon beim Kochen mit Wasser, leichter mit verdünnten Säuren wird das Glucosid in Glucose[3]) und Lupigenin $C_{17}H_{12}O_6$ gespalten, angeblich nach der Gleichung:

$$C_{29}H_{32}O_{16} + 2\ H_2O = C_{17}H_{12}O_6 + 2\ C_6H_{12}O_6.$$

Spaltungsprodukt: Lupigenin ist gelb und amorph. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine gelbe Lösung, die auf Zusatz von Salpetersäure intensiv gelbrot, von Kaliumbichromat rotbraun wird. Leicht löslich in Ammoniak zu einer tiefgelben Lösung; Säuren fällen es daraus in gelblichen Flocken. Die **Ammoniumverbindung** $C_{17}H_{11}O_6 \cdot NH_4 + H_2O$ ist krystallinisch und leicht zersetzbar.

Menyanthin.

Zusammensetzung: Gefunden als Mittel aus zwei Analysen 59,23% C und 7,41% H.

$$C_{33}H_{50}O_{14}\ (?).$$

Vorkommen: In Menyanthes trifoliata[4]).

Darstellung: Der alkoholische Auszug der Pflanze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat entbleit, mit Bariumcarbonat digeriert und mit Quarzsand im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit abs. Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Äther versetzt, filtriert, der Äther abdestilliert, die alkoholische Lösung mit Tierkohle entfärbt und der Alkohol in CO_2-Strom abdestilliert[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, terpentinartige Masse. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in Äther. Schmeckt bitter. Die wässerige Lösung gibt mit Wismutjodid-Jodkalium eine gelbe, mit Quecksilberjodid-Jodkalium-Gerbsäure weiße Fällung. Reduziert die Fehlingsche Lösung. Schon beim Aufbewahren, rascher beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien tritt Zersetzung ein. Bei der Säurespaltung entstehen ein linksdrehender, gärungsfähiger Zucker und eine aromatische Verbindung, Menyanthol.

[1]) Ludwig u. Stahl, Archiv d. Pharmazie **169**, 59 [1864].
[2]) Schulze u. Barbieri, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2200 [1878].
[3]) Schunck u. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 349 [1893].
[4]) Ludwig u. Kromayer, Archiv d. Pharmazie **158**, 263 [1861]. — Kromayer, Archiv d. Pharmazie **174**, 37 [1865].
[5]) Lendrich, Archiv d. Pharmazie **230**, 38 [1892].

Spaltungsprodukt:

Menyanthol.

$(C_7H_{11}O_2)_x$.

Bildung: Wird aus der wässerigen Lösung im Kohlensäurestrom überdestilliert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche, ölige, aromatisch riechende Flüssigkeit. Zeigt saure Reaktion, Aldehyd- und Phenolcharakter.

Murrayin.[1])

$C_{18}H_{22}O_{10} + \frac{1}{2} H_2O$.

Vorkommen: In den Blüten von Murraya exotica L.

Darstellung: Die wässerige Abkochung der Blüten wird zum Sirup eingedampft, dieser zunächst mit kaltem Wasser, dann mit abs. Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird mit Bleizucker gefällt, das Filtrat entbleit und abgedunstet.

Physiologische Eigenschaften: Zeigt keine nachteilige Wirkung auf den Organismus. Kommt unverändert im Harn vor.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Nadeln. Schmelzp. 170°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, wenig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther. Schmeckt schwach bitter. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Wird beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 in Glucose und Murrayetin gespalten.

Spaltungsprodukt: **Murrayetin** $C_{12}H_{12}O_5$ kommt in freiem Zustande in der Pflanze vor. Kleine Nadeln vom Schmelzp. 110°. Wenig löslich in kaltem, reichlich in siedendem Wasser und Alkohol, schwieriger in Äther, leicht in Alkalien. Die Lösungen fluorescieren blau; am stärksten die alkalischen. Eisenchlorid fällt die wässerige Lösung blaugrün, Bleiacetat gelb.

Nerianthin.[2])

Vorkommen: In den Blättern von Nerium oleander.

Darstellung: Die getrockneten Blätter werden mit 50 proz. Alkohol ausgezogen, der Auszug mit Bleiessig und Ammoniak gefällt und das Filtrat etwas eingedampft. Die dabei ausgeschiedenen Flocken werden in warmem, wasserhaltigem Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt.

Physiologische Eigenschaften: Zeigt sehr schwache Digitaliswirkung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange Nadeln aus ätherhaltigem Wasser. Ist in bezug auf Löslichkeit und Reaktionen dem Digitalin ähnlich. Durch Kochen mit verdünnter HCl in wässerigem Alkohol erfolgt Spaltung in einen Zucker und **Neriantogenin**, das krystallinisch ausfällt.

Neriin.[3])

Zusammensetzung: Gefunden 54,39% C und 7,49% H.

Vorkommen: In den Blättern von Nerium oleander.

Darstellung:[4]) Die Rinde wird durch Extraktion mit Petroleumäther entfettet, mit 97 proz. Alkohol kalt ausgezogen, der Alkohol vom Extrakt großenteils abdestilliert und das nach einigem Stehen auskrystallisierende Rosaginin abfiltriert. Das Filtrat wird mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag mit Bleiglätte digeriert, das Bleitannat mit 97 proz. Alkohol erschöpft und der Alkohol abdestilliert. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther wird das Glucosid gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Citronengelbe, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser und abs. Alkohol, unlöslich in Äther und Petroleumäther. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln. Schmeckt sehr bitter. Mit konz. H_2SO_4 und Bromdampf entsteht eine prachtvolle purpurviolette Färbung, welche beim Stehen in rein Violett übergeht. Wird von Tannin sowie von ammoniakalischem Bleiacetat gefällt. Beim Erhitzen mit verdünnter HCl erfolgt Spaltung in Glucose und einen gelben amorphen, in Alkohol leicht löslichen Körper.

1) De Vry u. Blas, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 316.
2) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 149 [1882/83].
3) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 151 [1882/83].
4) Pieszczek, Archiv d. Pharmazie **228**, 352 [1890].

Neriodorein.[1][2])

Vorkommen: In der Rinde und den Samen von Nerium odorum.

Darstellung: Die zerkleinerte Droge wird während mehrerer Tage mit Alkohol extrahiert, das Extrakt eingeengt und mit Lehm versetzt. Das Filtrat zu einem kleinen Volumen eingedampft und zuerst mit Petroleumäther, dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Dabei entsteht eine gefärbte Schicht zwischen der wässerigen Lösung und dem Chloroform, und diese wird abgetrennt und über Schwefelsäure getrocknet.

Physiologische Eigenschaften: Herzgift. Letale Dosis für Frösche ist 0,0016 g subcutan gegeben.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes, citronengelbes Pulver von intensiv bitterem Geschmack. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Petroläther, Äther, Benzol und Chloroform. Konz. H_2SO_4 gibt eine rotbraune Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren erfolgt Spaltung in eine die Fehlingsche Lösung reduzierende Verbindung und in einen Körper, der, mit Alkohol behandelt, sich zum Teil mit gelber Farbe löst, zum Teil eine in Nadeln krystallisierende, farblose Verbindung liefert. Beim Verdunsten hinterläßt die alkoholische Lösung eine gelbe, amorphe Substanz.

Neriodorin.

Neben Neriodorein kommen zwei harzartige Körper in Nerium odorum vor. Der eine, Neriodorin, wird erhalten beim Verdunsten des Chloroforms, das zum Ausschütteln bei der Neriodoreindarstellung benutzt wurde. Greenish vermutete, daß es ein Glucosid sei[1]). Der andere Körper ist Karabin[2]). Nach Bose sind sie keine Glucoside.

Oleandrin.[3])

Vorkommen: Neben Neriin, Nerianthin und Rosaginin in den Blättern von Nerium oleander.

Darstellung: Der alkoholische Auszug der Blätter wird mit basischem Bleiacetat gefällt und das Filtrat eingedunstet. Dabei scheidet sich das Glucosid ab, wird in Wasser gelöst und mit Chloroform ausgeschüttelt.

Physiologische Eigenschaften: Besitzt die charakteristischen Digitaliswirkungen. 0,25 mg ruft bei Fröschen systolischen Herzstillstand hervor.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr wenig in Wasser. Gibt bei der Spaltung neben Zucker einen gelben, harzartigen Körper, der in Wasser wenig, in Alkohol, Chloroform und Äther leicht löslich ist.

Oleuropein.

Aus den Früchten und Blättern von Olea europaea haben Bourquelot und Vintilesco[4]) einen Körper isoliert, der nach Power und Tutin[5]) kein einheitliches Glucosid, sondern eine Mischung von verschiedenen Stoffen ist.

Onon, Ononin und Pseudoononin.

Vorkommen: In der Wurzel von Ononis spinosa.

I. Onon.[6])

$C_{29}H_{32}O_{12}$.

Zusammensetzung: Gefunden im Durchschnitt aus drei Analysen 60,92% C und 5,73% H.

Darstellung: Die getrocknete Wurzel wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol vom Auszug abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser behandelt. Der in Wasser

[1]) Greenish, Pharm. Journ. and Trans. [3] **11**, 873 [1880/81].
[2]) Bose, Proc. Chem. Soc. **17**, 92 [1901].
[3]) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 153 [1882/83].
[4]) Bourquelot u. Vintilesco, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **28**, 303 [1908].
[5]) Power u. Tutin, Pharm. Journ. and Trans. [4] **27**, 714 [1908].
[6]) v. Hemmelmayr, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **110**, II, 1157 [1901].

unlösliche Teil wird in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Bleiglätte bei 40° digeriert und das nach dem Abdestillieren des Alkohols abgeschiedene Produkt aus Alkohol fraktioniert krystallisiert. Die erste Fraktion enthält das Onon und wird durch Auskochen mit Wasser gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 270° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in heißem Eisessig, sehr wenig in Wasser, Alkohol und Benzol. Gibt mit konz. H_2SO_4 und etwas MnO_2 eine hellrote Lösung. Wird von kochendem Barytwasser kaum angegriffen. Heiße verdünnte H_2SO_4 spaltet zu Glucose und einer amorphen Verbindung, die gegen 250° schmilzt.

II. Ononin.[1])

Mol.-Gewicht 502.

Zusammensetzung: 59,76% C, 5,18% H und 35,06% O.

$$C_{25}H_{26}O_{11}.$$

Darstellung:[2])[3]) Die Wurzel wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser behandelt. Der in Wasser unlösliche Teil wird in Alkohol gelöst, die Lösung verdünnt und mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat wird mit H_2S entbleit und im Vakuum zur Sirupdicke eingedampft. Das beim Stehen ausgeschiedene Ononin wird abgepreßt und durch Umkrystallisieren gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt 235° (Hlasiwetz); 210° (v. Hemmelmayr). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser und in Äther, unlöslich in kaltem Wasser. Gibt mit Bleiacetat eine Fällung. Konz. H_2SO_4 löst mit rotgelber Farbe, die bald in Kirschrot übergeht und auf Zusatz von Braunstein carminrot wird. Heiße verdünnte Säuren spalten das Ononin in Glucose und Formononetin nach der Gleichung:

$$C_{25}H_{26}O_{11} = C_{19}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Heiße Alkalien spalten zu Onospin und Ameisensäure:

$$C_{25}H_{26}O_{11} + H_2O = C_{24}H_{26}O_{10} + CH_2O_2.$$

Spaltungsprodukte:

Formononetin.[4])

$$C_{19}H_{14}O_5.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 265°. Sublimiert in weißen Blättchen. Löslich in Alkohol; in Wasser und Äther fast unlöslich. Wird von Alkalien gelöst und beim Kochen dieser Lösung in Ononetin und Ameisensäure gespalten. Durch HJ erhält man Jodmethyl und eine amorphe Verbindung $C_{18}H_{12}O_5$. Gibt bei der Kaliumhydroxydschmelze β-Resorcylsäure, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Anissäure. Liefert ein **Acetylderivat** $C_{21}H_{16}O_6$, das bei 164—165° schmilzt und eine **Methylverbindung** $C_{19}H_{13}O_5 \cdot CH_3$, deren Schmelzp. 156° ist.

Onospin.[5])

$$C_{24}H_{26}O_{10}.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Strahlig vereinigte Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 162° (Hlasiwetz); 172° (v. Hemmelmayr)[6]). Onospin ist ein sekundäres Glucosid und spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Glucose und Ononetin. Gibt ein **Heptacetylderivat** $C_{24}H_{19}O_{10}(C_2H_3O)_7$, das aus weißen Flocken vom Schmelzp. 76—80° besteht.

---

[1]) Reinsch, Buchners Repert. f. Pharm.; [2] **26**, 12 [1842]; **28**, 18 [1842].
[2]) Hlasiwetz, Journ. f. prakt. Chemie **65**, 419 [1855].
[3]) v. Hemmelmayr, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **111**, II, 1163 [1902].
[4]) v. Hemmelmayr, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **110**, II, 1157 [1901].
[5]) Hlasiwetz, Journ. f. prakt. Chemie **65**, 419 [1855].
[6]) v. Hemmelmayr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3538 [1900].

Ononetin.[1)]

$C_{18}H_{16}O_5$.

```
 HO                 H
H  ╲ —C5H2(OH)2—    H
HO    H          H   OCH3
   H               H
```

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen aus Alkohol. Erweicht bei 133°, schmilzt bei 145°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Äther. Löslich in Sodalösung unter CO_2-Entwicklung; wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen **Tetracetylononetin** $C_{18}H_{12}O_5(C_2H_3O)_4$ und **Diacetylanhydroononetin** $C_{18}H_{12}O_4 \cdot (C_2H_3O)_2$. Methylononetin entsteht, wenn man Methylformononetin mit Kalilauge kocht.

III. Pseudoononin.[2)]

Mol.-Gewicht: Gefunden 529 und 507; berechnet 488.

Zusammensetzung: Gefunden als Mittel aus vier Analysen 58,88% C und 5,10% H; $C_{24}H_{24}O_{11}$ verlangt 59,02% C, 4,92% H und 36,06% O.

$C_{24}H_{24}O_{11}$.

Darstellung: Die zweite Fraktion aus Alkohol bei der Darstellung von Onon wird wiederholt mit siedendem Wasser ausgekocht und heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das nicht ganz reine Glucosid ab und wird aus Alkohol wieder fraktioniert krystallisiert. Die zweite Krystallisation ist als rein anzusehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, undeutlich krystallinische Masse. Schmelzp. 206—210°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Gibt mit H_2SO_4 und MnO_2 eine braune Färbung. Durch Kochen mit Wasser oder schneller mit Barytwasser wird es in **Pseudoonospin** $C_{24}H_{24}O_{11} + 2\frac{1}{2} H_2O$ umgewandelt. Diese Modifikation schmilzt bei 220—221° und liefert beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 Glucose und eine amorphe Substanz.

Derivate:

Tetracetylpseudoonospin.

$C_{24}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_4$.

Bildung: Durch Behandlung mit Natriumacetat und siedendem Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 188—189°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Tetrabyturylpseudoonospin $C_{24}H_{20}O_{11}(C_4H_7O)_4$. Flache Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 116°.

Pakoein.[3)]

Vorkommen: In den Früchten von Cycas circinalis L. (Niederländisch-Indien).

Darstellung: Die Samen werden zu einem Pulver gemahlen, danach mit Petroleumäther von Phytosterin und Fett befreit. Durch Ausziehen des so bereiteten Rohprodukts mit Wasser wird das Glucosid gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes, hellgelb gefärbtes Pulver. Löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in abs. Alkohol und Äther. Ist zu betrachten als Träger der giftigen Eigenschaft der Cycas circinalis. Liefert mit Tannin einen in überschüssigem Tannin wieder löslichen Niederschlag. Aus dem Pulver wird auch ein Zucker vom $[\alpha]_D = +17°$ gewonnen, der Fehlingsche Lösung reduziert und ein krystallinisches, bei 184—188° schmelzendes Osazon liefert.

Pectolinarin.

S. Linarin.

1) v. Hemmelmayr, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **113**, II. 215 [1904].
2) v. Hemmelmayr, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **110**, II, 1174 [1901].
3) Van Dongen, Chem. Centralbl. **1903**, I. 1313.

Periplocin.[1])

Mol.-Gewicht: Gefunden im Mittel aus zwei Bestimmungen 605; berechnet 600.

Zusammensetzung: Gefunden 60,42% C, 8,4% H; berechnet aus der Formel 60,00% C, 8,00% H und 32,00% O.

$$C_{30}H_{48}O_{12}.$$

Vorkommen: In der Rinde von Periploca graeca.

Darstellung: Die Rinde wird mit 85 proz. Alkohol extrahiert und der vom Alkohol befreite und filtrierte Auszug sukzessive mit Petroleumäther, Benzol und Äthyläther ausgeschüttelt. Das wässerige Extrakt wird nun verdünnt und bei niedriger Temperatur mit Tanninlösung versetzt. Der Niederschlag wird mit Bleihydroxyd zersetzt und zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgezogen. Die beiden Extrakte liefern beim Eindampfen das Glucosid.

Physiologische Eigenschaften:[2]) Subcutan gegeben hat das Periplocin Lähmung der ganzen Muskulatur zur Folge. Die Atmung hört vor dem Herzstillstand auf, der nur bei Kaltblütern systolisch ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, dünne Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt 205°. In 5 proz. alkoholischer Lösung ist $[a]_D^{16} = +20°$. Leicht löslich in Äthyl- und Amylalkohol. Löst sich in 125 T. Wasser bei Zimmertemperatur; weniger löslich in warmem Wasser. In Äther, Chloroform und Benzol fast unlöslich. Die wässerige Lösung schmeckt äußerst bitter.

Die Krystalle färben sich mit konz. H_2SO_4 braunrot; nach dem Lösen ist die Flüssigkeit blauviolett und geht schließlich in tief Indigoblau über. Konz. HNO_3 löst das Periplocin mit schnell verschwindender rosa, dann intensiv gelber Farbe. Cyankalium färbt diese Lösung intensiv rot. Wird beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glucose und Periplogenin gespalten.

Spaltungsprodukt:

Periplogenin.

$$C_{24}H_{34}O_5.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, monoklinische Prismen aus Alkohol und Äther. $[\alpha]_D = +30°$ in Alkohol. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Äther, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol. Schmeckt bitter. Wird von konz. H_2SO_4 mit intensiv indigoblauer Farbe gelöst.

Phyllyrin.[3])

Zusammensetzung[4]): Die Formel verlangt 60,00% C, 6,15% H und 33,85% O; Eykman fand als Mittel aus acht Analysen 60,5% C und 6,15% H.

$$C_{26}H_{32}O_{11}.$$

Vorkommen: In der Rinde und, in geringer Menge, in den Blättern von Phillyrea angustifolia, Ph. latifolia und Ph. media.[3]) Ist auch in den Blättern von Olea fragans und Forsythia suspensa nachgewiesen[4]).

Darstellung: Die wässerige Auskochung der Rinde wird mit Bleioxyd ausgefällt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln oder silberglänzende Blättchen. Schmelzp. 184°. Leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol und in Chloroform, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther und CS_2. Beim Lösen in einer größeren Menge konz. H_2SO_4 entsteht eine anfangs rotbraune, dann rotviolette und blauviolette Farbe, die beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in eine schöne Purpurfarbe übergeht. Heiße verdünnte Säuren und Milchsäurebakterien hydrolysieren, dagegen nicht Emulsin. Die Spaltung geht nach der Gleichung:

$$C_{26}H_{32}O_{11} + H_2O = C_{20}H_{22}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

[1]) Lehmann, Archiv d. Pharmazie **235**, 163 [1897].
[2]) Feigl, Biochem. Zeitschr. **2**, 404 [1906/07].
[3]) Campona, Annalen d. Chemie **24**, 242 [1837]. — Bertagnini, Annalen d. Chemie **92**, 109 [1854]. — Bertagnini u. de Luca, Annalen d. Chemie **118**, 124 [1861].
[4]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **5**, 127 [1886].

Spaltungsprodukt:

Phillygenin.

$C_{20}H_{22}O_6$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, perlglänzende Krystalle. Schmelzp. 70°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Alkalien. Wird durch konz. H_2SO_4 rot gefärbt.

Derivate: Durch die Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure werden nach Bertagnini und de Luca folgende Verbindungen erhalten: **Dichlor-, Dibrom-, Nitro-, Dinitro-, Chloronitro-** und **Bromnitrophillyrin.**

Pikrocrocin.[1]

Zusammensetzung: Gefunden im Durchschnitt aus zwei Analysen 57,17% C und 8,51% H berechnet aus $C_{38}H_{66}O_{17}$ 57,43% C, 8,31% H und 34,25% O.

$C_{38}H_{66}O_{17}$.

Vorkommen: Im Safran.

Darstellung: Man zieht die getrockneten Blüten mit Äther aus und läßt die Lösung zur Krystallisation stehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Prismen. Schmelzp. 75°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Chloroform, wenig in Äther. Hat einen bittern, charakteristischen Geschmack. Heiße verdünnte Säuren spalten das Glucosid in Glucose[2]) und ein Terpen angeblich nach der Gleichung:

$$C_{38}H_{66}O_{17} + H_2O = 3\, C_6H_{12}O_6 - 2\, C_{10}H_{16}.$$

Pinipikrin.

Zusammensetzung[3])[4]): Gefunden als Mittel aus drei Analysen 55,45% C und 7,55% H; $C_{22}H_{36}O_{11}$ verlangt 55,46% C, 7,56% H und 36,98% O.

$C_{22}H_{36}O_{11}$.

Vorkommen: In den Nadeln von Pinus sylvestris[3]), in den grünen Teilen von Thuja occidentalis[4]) und Juniperus sabina[5]).

Darstellung: Die geschnittenen Nadeln werden mit 40proz. Alkohol ausgekocht, der Auszug wird eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit basischem Bleiacetat ausgefällt. Das entbleite und unter Luftausschluß eingedampfte Filtrat wird mit Ätheralkohol ausgezogen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche, amorphe Masse. Erweicht bei 55° und wird bei 80° dickflüssig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt intensiv bitter. Wird beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glucose und ein farbloses Öl, Ericinol, gespalten.

$$\underset{\text{Pinipikrin}}{C_{22}H_{36}O_{11}} + 2\, H_2O = \underset{\text{Glucose}}{2\, C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Ericinol}}{C_{10}H_{16}O}.$$

Plumierid (Agoniadin).

Mol.-Gewicht 470.

Zusammensetzung: Gefunden als Mittel aus sieben Analysen 53,48% C und 5,49% H; $C_{21}H_{26}O_{12}$ verlangt 53,62% C, 5,53% H und 40,85% O. Gefunden 6,4% Methoxyl; $C_{20}H_{23}O_{11} \cdot OCH_3$ verlangt 6,59%.

$C_{21}H_{26}O_{12}$.

1) Kayser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2228 [1884].
2) Schunck u. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 358 [1894].
3) Kawalier, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **11**, 344 [1853].
4) Kawalier, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **13**, 514 [1854].
5) Thal, Jahresber. f. Chemie **1883**, 1402.

Vorkommen: In der Rinde von Plumiera lancifolia[1]) entdeckt und Agoniadin genannt. Die Identität mit dem später in Plumiera acutifolia entdeckten Plumierid[2]) wurde von Franchimont[3]) nachgewiesen.

Darstellung: Man löst den alkoholischen Auszug in Wasser, versetzt die Lösung mit Bleiacetat, entbleit das Filtrat und dampft ein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Nadeln. Schmelzp. 153°. $[\alpha]_D^{20} = -106,64°$. Ist in Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Essigester löslich. Schmeckt bitter. Beim Kochen mit Wasser oder schon in der Kälte, wenn die Flüssigkeit alkalisch ist, tritt Spaltung ein. Es bildet sich Methylalkohol und ein sekundäres Glucosid, Plumieridsäure.

Spaltungsprodukt:

Plumieridsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallinisch. $[\alpha]_D^{20} = -124°$. Wenig löslich in kaltem Wasser und Methylalkohol, fast nicht in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Konz. H_2SO_4 gibt eine dunkelgelbe Lösung, die nach längerer Zeit blauviolett wird und einen schwarzgrünen Niederschlag gibt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt Hydrolyse unter Bildung von Glucose und einem braunen, amorphen Körper.

Primulaverin und Primverin.[4])

Vorkommen: In der frischen Wurzel von Primula officinalis und wahrscheinlich in anderen Primula-Arten.

Darstellung: Man sterilisiert die Wurzeln, kocht sie darauf mit 95 proz. Alkohol in Gegenwart von $CaCO_3$ aus, destilliert den Alkohol im Vakuum ab und bringt den Rückstand über H_2SO_4 zur Trockne. Das Extrakt verreibt man mit abs. Alkohol, filtriert, dampft die alkoholische Flüssigkeit ein, erschöpft mit wasserhaltigem Essigester, destilliert die Lösungsmittel ab, und krystallisiert fraktioniert aus abs. Essigester um.

I. Primulaverin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. Schmelzp. 160—161°. $[\alpha]_D^{17} = -66,86°$ (in Wasser; c = 0,8225). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reduziert die Fehlingsche Lösung schwach. Heiße verdünnte H_2SO_4 und ein in der Wurzel anwesendes Enzym, Primverase, dagegen nicht Emulsin, spalten das Glucosid in Zucker und einen anisriechenden Körper, der in Ätherlösung auf Zusatz von $FeCl_3$ eine blauviolette Färbung annimmt.

II. Primverin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystalle. Schmelzp. 172—173°. $[\alpha]_D^{17} = -60,24°$ (in Wasser; c = 0,4980). Löslich in Wasser und Alkohol. Reduziert Fehlingsche Lösung schwach. Wird nicht von Emulsin, wohl aber von Primverase und von heißer verdünnter H_2SO_4 gespalten. Dabei entstehen Zucker und ein anisriechender Körper, der in Ätherlösung durch $FeCl_3$ lebhaft blau wird.

Prophetin.[5])

$C_{23}H_{36}O_7$ (?).

Vorkommen: In Ecballium officinale und in den Früchten von Cucumis prophetarum.

Darstellung: Die Pflanze wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol vom Filtrat unter Wasserzusatz abdestilliert und die wässerige Lösung mit neutralem und basischem Bleiacetat ausgefällt. Das Filtrat wird entbleit, mit Tannin gefällt, der Tanninniederschlag in alkoholischer Lösung mit Bleihydroxyd geschüttelt und das Filtrat eingedampft.

---

[1]) Peckolt, Archiv d. Pharmazie **192**, 34 [1870].

[2]) Mercks Jahresber. f. **1895**. — Franchimont, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 334 [1899].

[3]) Franchimont, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 350 [1900].

[4]) Goris u. Mascré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 947 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I. 750.

[5]) Walz, Jahresber. f. Chemie **1859**, 566.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Harzige, amorphe Masse, die zerrieben ein gelblichweißes, sehr bitterschmeckendes Pulver darstellt. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser. Konz. H_2SO_4 löst mit rotbrauner Farbe. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Zucker und einen harzartigen Körper, Propheretin $C_{20}H_{30}O_4$ (?), gespalten.

Rabelaisin.[1])

Vorkommen: In der Rinde von Rabelaisia philippinensis, das von den Negritos auf den Philippinen als Pfeilgift benutzt wird.

Darstellung: Der wässerige Auszug der Rinde wird konzentriert mit neutralem und basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat entbleit und eingedampft. Der Rückstand wird mehrmals mit Chloroform ausgezogen.

Physiologische Eigenschaften: Rabelaisin ist ein starkes Herzgift. 0,8 mg ist genügend, um systolischen Herzstillstand bei Fröschen hervorzurufen. Warmblütige Tiere vertragen eine weit größere Dosis.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln (aus Chloroform). Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Chloroform. Konz. H_2SO_4 gibt eine braune, H_2SO_4 und Thymol eine rote Färbung. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit verdünnter H_2SO_4 wird sie trübe und reduziert die Fehlingsche Lösung.

Rhinanthin.

$C_{29}H_{52}O_{20}$ und $C_{32}H_{56}O_{20}$ (?).

Vorkommen: In den unreifen Samen und der Holzsubstanz von Alectorolophus hirsutis[2]), A. major, A. minor, in Melampyrum cristatum, Euphrasia odontites, Pedicularis palustris[3])[4]), Antirrhinum majus[5]), Linaria vulgaris[5]), in Tozzia, Lathraea, Orobanche[4]) und Phelipaeaarten[6]).

Darstellung: Der alkoholische Auszug der Samen wird nach Abdampfen des Alkohols mit Äther von Öl befreit, filtriert und zum Sirup eingedampft. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird aus kochendem, absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine farblose Nadeln. Schmeckt schwach bitter und ekelhaft süß. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von verdünnten Säuren in Zucker und einen schwarzbraunen Körper, Rhinantogenin, gespalten.

Rosaginin.[7])

Zusammensetzung: Aus zwei Analysen wurde im Durchschnitt gefunden 62,33% C und 8,22% H.

Vorkommen: In der Rinde von Nerium Oleander.

Darstellung: Die Rinde wird zuerst mit Petroleumäther, dann mit Alkohol ausgezogen. Vom letzteren Auszug wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand stehen gelassen. Die zuerst ausgeschiedenen Substanzen werden abfiltriert. Nach einigen Tagen bilden sich Krystallwarzen, die mit kaltem Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden.

Physiologische Eigenschaften: Ist sehr giftig. Bei subcutaner Injektion auf Fröschen und Kaninchen ruft es Krampf und schließlich den Tod hervor. Schmeckt widerlich bitter und bewirkt Empfindungslosigkeit auf der Zunge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, weiche Krystallmasse. Schmelzpunkt 171°. Leicht löslich in abs. Alkohol, fast gar nicht in Wasser, Petroleumäther, alkoholfreiem Äther und Chloroform. Konz. H_2SO_4 löst mit rötlichbräunlicher, konz. HCl mit gelber Farbe. Durch Kochen mit verdünnter HCl tritt Spaltung ein unter Bildung von Zucker und einem gelblichen, amorphen, in Alkohol löslichen Körper.

1) Plugge, Archives de Pharmacodynamie **2**, 537 [1896].
2) Ludwig, Archiv d. Pharmazie **186**, 64 [1868]; **192**, 199 [1870].
3) Volkart, Inaug.-Diss. Zürich 1899.
4) Sperlich, Botan. Centralbl. Beihefte **11**, 438 [1902].
5) Phipson, Pharm. Journ. and Trans. [3] **19**, 246 [1888/89].
6) Mirande, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 439 [1907].
7) Pieszczek, Archiv d. Pharmazie **228**, 352 [1890].

Sacuranin.[1])

Zusammensetzung: Gefunden aus zwei Analysen 58,41% C und 5,51% H; $C_{22}H_{24}O_{10}$ verlangt 58,90% C, 5,33% H und 35,77% O.

$$C_{22}H_{24}O_{10}\ (+ 4\ H_2O).$$

Vorkommen: In der Rinde von Prunus pseudocerasus Lindl. var. Sieboldi Maxim.

Darstellung: Die zerkleinerte Rinde wird mit kochendem Wasser, worin etwas $CaCO_3$ suspendiert ist, ausgezogen, der Auszug zur Sirupkonsistenz eingeengt und mit der zehnfachen Menge Wasser ausgekocht. Diese Auskochung wird mit Aluminiumsubacetatlösung versetzt, der Niederschlag rasch abfiltriert und das Filtrat zur Krystallisation stehen gelassen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, weiße, wasserfreie Nadeln aus abs. Alkohol. Schmeckt bitter. Schmelzp. 210—212°. Krystallisiert aus stark verdünntem Alkohol mit 4 Mol. Krystallwasser und schmilzt dann bei 207°; verliert bei 100° das Krystallwasser. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend. Sehr leicht löslich in verdünntem Alkohol und in Pyridin, schwerer in abs. Alkohol, in kaltem Wasser und Äther fast unlöslich. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe, in konz. H_2SO_4 wird es intensiv braun. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 erfolgt Spaltung in Glucose und Sacuranetin nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{24}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{14}O_5.$$

Ist physiologisch unwirksam.

Derivate:

Tetracetylsacuranin.

$$C_{22}H_{20}(C_2H_3O)_4O_{10}.$$

Bildung: Beim Kochen von Sacuranin mit Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes Pulver. Erweicht bei 70° und schmilzt bei 80°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser.

Tetrabenzoylsacuranin.

$$C_{22}H_{20}(CO.C_6H_5)_4O_{10}.$$

Bildung: Aus Sacuranin und Benzoylchlorid in Pyridinlösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, krystallinisches Pulver. Sintert bei 220° und schmilzt bei 227°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigäther.

Spaltungsprodukt:

Sacuranetin.

$$C_{16}H_{14}O_5.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, wasserfreie Nadeln aus Benzol. Schmelzp. 150°. Aus kochendem Wasser krystallisiert es in feinen Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und gegen 70° unter Abgabe des Wassers schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigäther und Pyridin, schwer in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Enthält eine Methoxylgruppe. Wird durch Kalischmelze in Phloroglucin, Essigsäure und p-Oxybenzoesäure gespalten. Liefert eine amorphe Acetyl-, eine krystallinische, bei 170° schmelzende Monobenzoyl- und eine Bromverbindung, die in feinen Nadeln vom Schmelzp. 217° krystallisiert.

Salicinerein.[2])

Mol.-Gewicht: Gefunden 332,5; berechnet 312.

Zusammensetzung: Als Mittel aus fünf Analysen ist gefunden 57,16% C und 6,43% H; $C_{15}H_{20}O_7$ verlangt 57,69% C, 6,41% H und 35,90% O.

$$C_{15}H_{20}O_7.$$

Vorkommen: In der Rinde von Salix cinerea.

[1]) Asahina, Archiv d. Pharmazie **246**, 259 [1908].
[2]) Jacoby, Beiträge zur Chemie der Salix-Rinden. Inaug.-Diss. Dorpat 1890.

Darstellung: Die Rinde wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Auszüge werden unter Zusatz von Kieselgur zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 95 proz. Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wird vom Extrakt abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gefällt und das Filtrat eingeengt und dialysiert. Das Dialysat wird zur Krystallisation eingedampft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopisch kleine, büschelförmig gruppierte Nadeln. Schmelzp. 192° (korr.). $[\alpha]_D = -103,83°$ in 80 proz. Alkohol, der 3% Substanz enthält. 1 T. Salicinerein löst sich bei 20—21° in 51,34 T. Wasser, 33,8 T. abs. Alkohol, 1300 T. Essigäther und 8865 T. Äther; in 3,8 T. siedendem Wasser; unlöslich in Petroleumäther, Benzol und Chloroform. Wird durch Emulsin oder Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und Salicineretin gespalten. Die Hydrolyse geht nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_{10}O_2 .$$

Ist physiologisch unwirksam (Kobert).

Derivat:

Dibenzoylsalicinerein.

$C_{15}H_{18}O_7(C_7H_5O)_2$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Masse. Schmelzp. 73,5° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Methylalkohol, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroleumäther.

Spaltungsprodukt:

Salicineretin.

$C_9H_{10}O_2$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 108,3° (korr.). Bei 110° geschmolzen, erstarrt die wasserhelle Flüssigkeit krystallinisch. Sublimiert bei 135°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Essigäther, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Petroleumäther. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; die Lösung reagiert schwach sauer. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird Pikrinsäure erzeugt. Gibt ein Benzoyl- und ein Bromsubstitutionsprodukt.

Sarcolobid.[1])

Vorkommen: In der Innenrinde von Sarcolobus narcoticus Span., einer Pflanze auf Java, aus welcher die Eingebornen einen Giftstoff bereiten.

Darstellung: Der Giftstoff wird mit abs. Alkohol ausgekocht, dem Auszug das halbe Vol. Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform verdampft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzendweiße, amorphe Masse. Leicht löslich in abs. Alkohol, schwer in Wasser. Die wässerige Lösung schmeckt scharf bitter und wird von basischem Bleiacetat gefällt.

Scillain.

$(C_6H_{10}O_3)_x$ (?).

Vorkommen: In den Schalen der Meerzwiebel, Scilla maritima L.[2]).

Darstellung:[3]) Der alkoholische Auszug der Schalen wird in wässeriger Lösung mit Bleihydroxyd digeriert, das Filtrat mit H_2S entbleit und das Glucosid daraus mit Tierkohle entzogen. Nach Waschen mit Wasser wird die Kohle mit abs. Alkohol mehrmals ausgekocht. Nach Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand durch Wiederholung des Reinigungsprozesses mit Tierkohle gereinigt.

Physiologische Eigenschaften:[2]) Bei Fröschen tritt Muskellähmung, Herzperistaltik und systolischer Herzstillstand auf, ruft bei Warmblütern Erbrechen, Durchfälle, im ersten

---

1) Greshoff, nach van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 389.
2) v. Jarmerstedt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **11**, 22 [1879].
3) Kurtz, Beiträge zur Kenntnis der Bestandteile von Scilla maritima. Inaug.-Diss. Erlangen 1893.

Stadium Erhöhung des Blutdruckes und Verlangsamung der Pulsfrequenz, im zweiten Stadium Herabsetzung des Blutdruckes und Beschleunigung der Pulsfrequenz hervor. Letale Dosis ist für den Landfrosch 0,1—0,2 mg, für den Wasserfrosch 0,5—1,0 mg und pro Kilogramm Tier für Kaninchen 2,5 mg, Katzen 2,0 mg und Hunde 1,0 mg.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther. Schmeckt intensiv bitter. Wird durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Glucose, Buttersäure und Isopropylalkohol gespalten.

Taxicatin.[1]

Mol.-Gewicht: Gefunden 302; berechnet aus $C_{13}H_{22}O_7$ 290.

Zusammensetzung (wasserfrei): Gefunden 53,45% C und 7,22% H; berechnet 53,79% C, 7,58 % H und 38,63% O.

$$C_{13}H_{22}O_7(+ 2\,H_2O).$$

Vorkommen: In den Blättern und jungen Zweigen von Taxus baccata.

Darstellung: Die Zweige werden mit Wasser, das etwas $CaCO_3$ suspendiert enthält, ausgekocht. Für die Reinigung des Extraktes wird auf das Original verwiesen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln ohne Krystallwasser (aus Alkohol) oder mit 2 H_2O (aus Wasser). Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 169—170° (korr.), die wasserhaltige bei 168° (korr.). In wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D = -72,93°$ (v = 50 ccm; p = 0,5255 g). Löst sich in 59 T. Wasser bei 20°, reichlich löslich in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Äther und Chloroform.

Wird durch Emulsin oder heiße verdünnte H_2SO_4 in Glucose und einen in Äther, Essigäther und Chloroform leicht löslichen, in Alkohol ziemlich und in Äther schwer löslichen Körper gespalten.

Tesuglucosid.[2]

In den Blüten von Butea frondosa ist nach Hummel und Cavallo ein Glucosid, das beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 einen krystallisierenden Körper $C_{15}H_{14}O_5$ vom Schmelzpunkt 217° liefert.

Teucrin.[3]

$$C_{21}H_{24}O_{11} \text{ oder } C_{21}H_{26}O_{11}.$$

Vorkommen: In Teucrium fruticans.

Darstellung: Aus dem alkoholischen Extrakt der Pflanze.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 228—230°. Wird beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Glucose und eine nicht genauer untersuchte Säure gespalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird Oxalsäure, Weinsäure und eine aus heißem Wasser in kleinen Prismen vom Schmelzp. 180° krystallisierende Säure $C_8H_8O_3$ erzeugt.

Thevetin.[4]

$$C_{54}H_{84}O_{24} + 3\,H_2O\ (?).$$

Vorkommen: In den Fruchtkernen von Thevetia neriifolia. Juss.

Darstellung: Die durch Auspressen und Extrahieren mit Äther von Öl befreiten Samen werden mit Wasser und schließlich mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten des alkoholischen Auszuges krystallisiert das Glucosid aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Blättchen. Schmelzp. 170°. In Essigsäure ist $[\alpha] = -85,5°$. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, nicht in Äther. Schmeckt bitter. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Konz. H_2SO_4 löst mit rotbrauner Farbe, die bald kirschrot und schließlich violett wird. Heiße verdünnte Säuren hydrolysieren zu Glucose und Theveresin.

Sowohl Thevetin als Theveresin sind starke narkotische Gifte.

---

[1]) Lefebvre, Archiv d. Pharmazie **245**, 486 [1907]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 241 [1907].

[2]) Hummel u. Cavallo, Proc. Chem. Soc. **10**, 11 [1894].

[3]) Oglialoro, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 296 [1879].

[4]) Blas, Jahresber. f. Chemie **1868**, 768.

Spaltungsprodukt:

Theveresin.

$C_{48}H_{70}O_{10} + 2 H_2O$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver. Schmelzp. 140°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, sehr wenig in Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol. Ist in Alkalien mit gelber Farbe löslich. Schmeckt bitter.

Thevetosin.[1])

Vorkommen: In den Samen von Thevetia Yccotli (Mexico).

Darstellung: Die gepulverten Samen werden zuerst von Öl und Extraktivstoffen durch Pressen, Perkolieren mit Äther und Extrahieren mit Wasser befreit, sodann mit 85 proz. Alkohol erschöpft und die alkoholische Lösung konzentriert.

Physiologische Eigenschaften: Das Thevetosin ist sehr giftig. Wirkt kräftig erbrechend und ruft Lähmung der Respirationsorgane hervor.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Vierseitige Prismen. Schmeckt äußerst bitter. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther und CS_2, leicht löslich in Alkohol. Wird nicht von Salzen gefällt. Verdünnte H_2SO_4 hydrolysiert zu Glucose und einem harzartigen Körper.

Tiliacin.[2])

Vorkommen: In den Blättern der Linde und wahrscheinlich Circium arvense.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird zu Glucose und Tiliaretin hydrolysiert. Tiliaretin zerfällt wieder in Anissäure und andere nicht näher untersuchte Produkte.

Tutin.

Mol.-Gewicht: Gefunden 320—333; berechnet 336.

Zusammensetzung: Gefunden 60,70—60,95% C und 5,78—6,20% H; die Formel verlangt 60,71% C, 5,95% H und 33,34% O.

$C_{17}H_{20}O_7$.

Vorkommen: In Coriaria ruscifolia L., C. thymifolia Humb. und C. angustissima, Hook[3]).

Darstellung: Das wässerige Extrakt der Pflanze wird konzentriert, mit Alkohol versetzt, filtriert und der Alkohol vom Filtrat abdestilliert. Der Rückstand wird mit Äther extrahiert und der Äther verdampft.

Physiologische Eigenschaften: Ruft Speichelausscheidung, Sinken der Pulsfrequenz, Steigerung der Respirationswirksamkeit und Konvulsionen hervor.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle. Schmelzp. 208—209°. Ist bei 120—130° deutlich flüchtig. In Alkohol ist für $c = 2,5$ $[\alpha]_D^{19,5°} = 9,25°$. 100 g Wasser lösen bei 10° 1,9 g Tutin; 100 g Äther bei 10° 1,5 g und 100 g Alkohol bei 16° lösen 8,2 g Tutin; leicht löslich in Aceton, wenig in Chloroform, unlöslich in Benzol und CS_2.

Urechitin und Urechitoxin.

$C_{28}H_{42}O_8$ (?) $C_{13}H_{20}O_5$ (?)

Vorkommen: In den Blättern von Urechitis suberecta, Muell. Arg., einer Giftpflanze auf Jamaica.

I. Urechitin.

Zusammensetzung: Gefunden als Mittel aus neun Analysen 66,22% C und 8,38% H.

Darstellung: Wird aus dem alkoholischen Auszug der frischen Blätter erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Vierseitige Prismen. Leicht löslich in abs. Alkohol und in Chloroform, ziemlich löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Der Glucosidcharakter des Urechitins bedarf näherer Bestätigung.

1) Herrera, Pharm. Journ. and Trans. [3] 7, 854 [1877].
2) Latschinow, Chem.-Ztg. 14, 126 [1890].
3) Easterfield u. Aston, Journ. Chem. Soc. 79, 120 [1901].

II. Urechitoxin.

Zusammensetzung: Aus fünf Analysen wurde als Mittel gefunden 61,28% C und 7,88% H.

Darstellung: Der alkoholische Auszug der getrockneten Blätter wird eingedampft, mit Wasser versetzt und das Filtrat mit basischem Bleiacetat gefällt. Das Filtrat wird mit H_2S entbleit und verdampft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Vierseitige Prismen aus verdünntem Alkohol. Ist intensiv bitter. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, weniger in Äther, Benzol und kaltem Wasser. Löst sich in starker HCl; wird in dieser Lösung nach einigem Stehen in der Kälte, rasch beim Erhitzen zerstört unter Bildung von einem die Fehlingsche Lösung reduzierenden Körper und Urechitoxetin $C_{44}H_{58}O_6$, das in geschmacklosen, mikroskopischen Prismen krystallisiert.

Aus der Mutterlauge des Urechitoxins erhielt Bowrey[1]) einen amorphen Körper, der wahrscheinlich eine Mischung von mehreren Verbindungen ist.

Urechitoxin ist sehr giftig. Subcutan gegeben ist 1 mg letale Dosis für eine Katze.

Valdivin.[2])

$C_{18}H_{24}O_{10} + 2\frac{1}{2} H_2O$ (?).

Vorkommen: In den Früchten von Simaba valdivia Planch.

Darstellung: Die feingemahlenen Früchte werden mit Alkohol ausgezogen, der Auszug vom Alkohol befreit und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird abdestilliert und der Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hexagonale Prismen. Schmilzt wasserfrei bei 230°. Spez. Gew. 1,46. Zeigt kein Drehungsvermögen. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser und in verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln und schmeckt sehr bitter. Wird nicht durch Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung und Tannin gefällt. Alkalien zersetzen das Valdivin schon in der Kälte unter Gelbfärbung. Dabei verschwindet der bittere Geschmack, und die Lösung zeigt Reduktions- und Drehungsvermögen.

Anhang: Das Valdivin ist wahrscheinlich mit dem **Cedrin**[3]) aus Cimaba Cedron Aubl. identisch.

Verbenalin.[4])

Mol.-Gewicht: Kryoskopisch in wässeriger Lösung gefunden 381 und 386; berechnet für $C_{17}H_{25}O_{10}$ 389.

Zusammensetzung: Gefunden im Durchschnitt aus vier Analysen 52,37% C, 6,25% H; $C_{17}H_{25}O_{10}$ verlangt 52,44% C, 6,42% H und 41,14% O.

$C_{17}H_{25}O_{10}$.

Vorkommen: In Verbena officinalis L., in größter Menge in den Blütenständen.

Darstellung: Die Blütenständen werden mit siedendem Alkohol von 90°, der etwas $CaCO_3$ in Suspension enthält, ausgezogen, der Auszug bis zum Extrakt eingeengt und mit wasserhaltigem Essigäther ausgekocht. Dieser Auszug wird zur Trockne abdestilliert, der Rückstand in kaltem Wasser gelöst und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die wässerige Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit Essigester ausgekocht und die Auskochung eingedampft.

Physiologische Eigenschaften: Bei subcutaner Injektion ist keine physiologische Wirkung nachweisbar.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln. Schmeckt sehr bitter. Schmelzp. 181,6°. In wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D = -180,32°$ (p = 0,3050 g; v = 15 ccm). 100 g Lösungsmittel lösen bei 18° Wasser 21,119 g Verbenalin, abs. Alkohol 1,148 g, Methylalkohol 4,150 g, wasserfreier Essigäther 0,415 g und Aceton 0,912 g; unlöslich in Äther und Chloroform. Reduziert die Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung.

1) Bowrey, Journ. Chem. Soc. **33**, 252 [1878].
2) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. **35**, 104 [1881].
3) Lewy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **32**, 510 [1851].
4) Bourdier, Archiv d. Pharmazie **246**, 272 [1908].

Phenylhydrazinacetat ruft eine rote Ausscheidung hervor, Hydroxylamin gibt einen krystallinischen Niederschlag. Emulsin und heiße verdünnte H_2SO_4 spalten das Glucosid in Glucose und ein hellgelbes, amorphes Pulver.

Spaltungsprodukt: Das amorphe Produkt ist löslich in abs. Alkohol und in Äther, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Sodalösung. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Reduziert stark alkalische Kupferlösung und gibt mit Phenylhydrazinacetat eine gelbbraune, krystallinische Verbindung.

Vernonin.[1])

$C_{10}H_{24}O_7$ (?)

Vorkommen: In der Wurzel von Vernonia nigritiana Ol u. Hirn.

Darstellung: Man extrahiert die Wurzel zuerst mit Chloroform, dann mit kochendem Alkohol. Das alkoholische Extrakt wird unter Zusatz von Kalkhydrat getrocknet und mit Alkohol erschöpft. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand durch Lösen in Wasser, Alkohol und Aceton unter Anwendung von Tierkohle gereinigt.

Physiologische Eigenschaften: Zeigt auf Tauben und Frösche dieselben Wirkungen wie Digitalin, obgleich schwächer. Für einen Frosch ist 0,04 g genügend, um Herzstillstand nach einer Stunde hervorzurufen. Paralysiert die motorischen Nerven bei Meerschweinchen, Tauben und Fröschen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes hygroskopisches Pulver. Gibt mit Wasser eine schwach gelbgefärbte Lösung. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Chloroform und Äther. Konz. H_2SO_4 gibt eine anfangs braune, später violette Färbung. Wird beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Zucker und einen harzartigen Körper $C_4H_{10}O_3$ gespalten.

Villosin.[2])

Vorkommen: In der Wurzelrinde von Rubus villosus.

Darstellung: Das alkoholische Perkolat der Rinde wird mit Ferrihydrat maceriert, das Filtrat destilliert, filtriert, mit Äther gemischt und zur Krystallisation stehen gelassen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 173 bis 175°. Leicht löslich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, schwer in Wasser, kaum in Äther, unlöslich in Chloroform. Bitterschmeckend. Wird bei längerem Kochen mit Wasser oder schneller mit verdünnten Säuren in Zucker und Villosinsäure gespalten.

Vincetoxin.

Mol.-Gewicht[3]): Gefunden 915; berechnet aus $C_{50}H_{82}O_{20}$ 1002.

Zusammensetzung: Tanret fand im Durchschnitt 61,55% C und 8,10% H. Kubler als Mittel aus vier Analysen 59,72% C und 8,24% H; $C_{50}H_{82}O_{20}$ verlangt 59,88% C, 8,10% H und 32,02% O.

$C_{50}H_{82}O_{20}$[3]).

Vorkommen: In Cynanchum Vincetoxicum.

Darstellung:[4]) Man zieht die Pflanze mit Wasser aus, fällt die Lösung mit Natriumchlorid, behandelt den Niederschlag, in Chloroform gelöst, mit Tierkohle und destilliert das Chloroform ab. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst, mit Äther gefällt und mit Wasser behandelt. Man erhält dann eine in Wasser lösliche und eine darin unlösliche Modifikation.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die in Wasser lösliche Modifikation ist hellgelbes Pulver von stark bitterem Geschmack. Zersetzt sich bei 130° (Tanret); bei 182° (Kubler). Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, nicht in Äther. Wird von vielen Salzen aus seinen Lösungen gefällt. Enthält 10,4% Methoxyl[3]). Heiße ver-

---

[1]) Heckel u. Schlagdenhaufen, Arch. de Physiol. **20**, 121 [1888]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1446 [1888].

[2]) Krauß, Amer. Journ. of Pharmacy **61**, 605 [1889]; **62**, 161 [1890]. — Harms, Amer. Journ. of Pharmacy **66**, 580 [1894].

[3]) Kubler, Archiv d. Pharmazie **246**, 660 [1908].

[4]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 277 [1885].

dünnte H_2SO_4 spaltet unter Bildung von Glucose und einem amorphen Körper; dabei tritt ein intensiv aromatischer Geruch auf.

Die andere Modifikation schmilzt bei 59°. $[\alpha]_D = -50°$. Unlöslich in Wasser, aber löslich in Äther. Ist jedoch auch in Wasser löslich, wenn gleichzeitig das lösliche Vincetoxin anwesend ist; leicht löslich in Chloroform. Liefert bei der Spaltung einen amorphen Körper und Glucose[1]).

Wistarin.[2])

Vorkommen: In der Rinde von Wistaria chinensis.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisierbar. Schmelzp. 204°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, wenig in Äther und kaltem Wasser, noch weniger in Chloroform. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln. Löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe. Die Lösung in H_2SO_4 ist anfangs gelb, dann kirschrot. Eisenchlorid erzeugt eine violette, in Braungrün übergehende Färbung. Gibt mit basischem Bleiacetat einen weißen, mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 wird es in einen harzartigen Körper, ein ätherisches Öl und Glucose gespalten.

Das ätherische Öl erinnert durch seinen Geruch an Menyanthol und gibt mit Alkalien eine nach Cumarin riechende Verbindung.

Das Wistarin wirkt giftig.

Xylostein.[3])

Vorkommen: In den Beeren von Lonicera Xylosteum.

Darstellung: Man erschöpft die Früchte mit Alkohol, digeriert das Extrakt mit Kalkmilch, filtriert und destilliert den Alkohol vom Filtrat ab. Der Rückstand wird mit Äther behandelt, das ätherische Extrakt vom Äther befreit, mit Wasser ausgekocht, mit Tierkohle behandelt und krystallisieren gelassen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 100°. Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser.

II. Rhamnoside, Rhodeoside usw.

Hesperidin.

Mol.-Gewicht 1092.

Zusammensetzung: 54,95% C, 5,50% H, 39,55% O.

$$C_{50}H_{60}O_{27}.$$

Vorkommen: In Orangen[4]), Pomeranzen, Citronen, Limonen[5]) und Apfelsinen[6]). In den Früchten, ebenso manchmal in den Blättern und Stengeln von Poma aurantii immaturi[7]), Citrus aurantium Risso, C. limonum R., C. medica[8]), C. limetta[9]), C. vulgaris R.[10]), C. vulgaris R. var. Curassaviensis, C. chinensis, C.longifolia, C. Mandarin[11]) und C. bergamia[12]). In Diosma alba[13]) und wahrscheinlich auch in Diosma crenata[14]), Barosma serratifolia und Barosma betulina[15]). Nicht aber in Citrus decumana und Citrus Bigaradia[6]). Hesperidin kommt in den Drogen Cortex Citri fructus und Folia Bucco vor.

---

[1]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 277 [1885].
[2]) Otto, Pharm. Journ. and Trans. [3] **17**, 267 [1886/87].
[3]) Hübschmann, Vierteljahrschr. f. prakt. Pharmazie **5**, 196 [1856].
[4]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 518 [1886]. — Brandes, Archiv d. Pharmazie **27**, 120 [1841]. — Berzelius, Jahresberichte d. Chemie **22**, Jahrgang II, III, 451.
[5]) Lebreton, Journ. Pharm. **14**, 377 [1828].
[6]) Pfeffer, Botan. Ztg. **32**, 529 [1874].
[7]) Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 26 [1876].
[8]) Paternò u. Brioso, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 250 [1876].
[9]) Hoffman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 690 [1876].
[10]) Biermann, Archiv d. Pharmazie **235**, 23 [1897].
[11]) Tiemann u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 946 [1881].
[12]) Ohme, Annalen d. Chemie **31**, 320 [1839]. — Riker, Jahresberichte f. prakt. Pharmazie **14**, 327.
[13]) Zennetti, Archiv d. Pharmazie **233**, 104 [1895].
[14]) Spica, Chem. Centralbl. **1888**, 755.
[15]) Bjalobrzeski, Chem. Centralbl. **1896**, II, 551.

Darstellung: Die gröblich zerstoßenen Pomeranzen werden so lange mit großen Mengen von Wasser ausgelaugt, als in den wässerigen Auszügen durch Bleiacetat noch eine Fällung hervorgerufen wird. Man erschöpft dann den Rückstand mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Alkohol und Wasser, dem man 1—2% seines Gewichtes an NaOH hinzugefügt hat, bis die alkoholische Natronlauge sich nicht mehr färbt. Aus den alkoholischen Auszügen wird alsdann das Hesperidin durch HCl ausgefällt. Das rohe Hesperidin wird darauf mit 90proz. Alkohol ausgekocht und die so behandelte Masse in stark verdünnter Alkalilauge, der man eine kleine Menge Alkohol zugesetzt hat, bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Aus dieser Lösung wird das Hesperidin durch Kohlensäure wieder gefällt[1]). Rein weiß kann das Hesperidin erhalten werden durch Auskochen mit Essigsäure[2]). Dies ist jedoch nicht zur Reinigung des Glucosids zu empfehlen[1]). Die beste Methode, es rein zu erhalten, ist Krystallisation aus heiß gesättigten alkoholischen Lösungen[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, geruch- und geschmacklose, mikroskopische feine Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem schwer (5000 Teile). Leichter löslich in Alkohol und heißem Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol[1])[2]). Ziemlich leicht löslich in Anilin[4]). Metallsalze sind ohne fällende Wirkungen[2]). Alkalische Kupferoxydlösung wird nicht reduziert. Alkalien nehmen Hesperidin in der Kälte zu anfangs farblosen, später sich gelb und orange färbenden Flüssigkeiten auf. Von konz. Schwefelsäure wird Hesperidin mit gelber Farbe aufgenommen[1]). Wird es mit wenig verdünnter Kalilauge zur Trockne verdampft, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und vorsichtig erwärmt, so treten charakteristische Färbungen von Rot zu Violett auf[2]). Erhitzt man das Hesperidin wenige Minuten mit Wasser und Natriumamalgam, filtriert die orangefarbene Lösung und fügt HCl hinzu, so entstehtein Niederschlag, welcher sich in Alkohol mit prachtvoll rotvioletter Farbe löst. Über mehrere andere Farbenreaktionen siehe Dragendorff)[5]. Schmelzp. 251° [1]).

Wird Hesperidin mit 50—60 T. eines 2 Gewichtsprozente Schwefelsäure enthaltenden Gemisches aus gleichen Volumen Alkohol und Wasser etwa 3 Stunden bei 115—120° erhitzt, so wird es in Glucose, Rhamnose und Hesperetin gespalten[1])[6]). Hesperidin wird durch Emulsin aus **Aspergillus niger nicht** gespalten[7]).

Diosmin = Hesperidin.

Barosmin = Hesperidin.

Naringin.

Mol.-Gewicht 526.

Zusammensetzung: 47,91% C, 6,46% H, 45,63% O.

$$C_{21}H_{26}O_{11} + 4\,H_2O.$$

Vorkommen: In den Blüten von Citrus decumana L. in Java[8])[9]).

Darstellung: Der Rückstand bei der Destillation von Citrusblumen wird konzentriert, wobei das Naringin sich ausscheidet. Das rohe Naringin wird darauf in kochendem Wasser gelöst, mit Eiweiß geklärt, kochend filtriert und das Filtrat mit einem Überschuß an neutralem essigsauren Blei versetzt. Es wird so lange so behandelt, bis die ablaufende Flüssigkeit durch neutrales essigsaures Blei nicht mehr getrübt wird[9])[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in kleinen Prismen von citronengelber Farbe. Verliert im Exsiccator über Schwefelsäure 13,3% Wasser und beim weiteren Trocknen auf 100—120° 2,1%, also zusammen 15,4% Wasser. Schmelzp. 171°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, in 300 T. kaltem. Unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. Eisessig löst auch, und hieraus fällt das Naringin wieder aus beim Zusatz von Wasser. Naringin wird durch Bleiacetat nicht gefällt. $FeCl_3$ erzeugt eine tief braunrote Farbe.

[1]) Tiemann u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 946 [1881].
[2]) Hilger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 26 [1876].
[3]) Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 685 [1876].
[4]) Paternò u. Brioso, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 250 [1876].
[5]) Dragendorff, Archiv d. Pharmazie **234**, 72 [1896].
[6]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1181 [1887]. — Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [2] **49**, 20 [1888].
[7]) Bourquelot u. Hérissey, Bulletin de la Soc. Mycol. de France **1**, 199 [1896].
[8]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 518 [1886].
[9]) De Vry, Jahresberichte f. Pharmazie **1866**, 134.
[10]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1311 [1885].

Alkalien lösen es mit gelber Farbe. Durch Behandlung mit Na-Amalgam geht es in einen Farbstoff über, der sich mit prachtvoll roter Farbe und bläulicher Fluorescenz in Alkohol löst[1][2]. Molekulardrehung in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = 84,5$; in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = 87,6$[3].

Bei 100° wird Naringin leicht durch verdünnte Säuren gespalten in Naringenin, Glucose und Rhamnose[4].

Aurantiin = Naringin.

Isohesperidin = Naringin.

Aurantiamarin.[5]

Zusammensetzung: 53,04—53,48% C, 6,36—6,16% H.

Vorkommen: In Orangenschalen.

Darstellung: Der alkoholische Auszug von Orangenschalen wird in Wasser aufgenommen und nach Entfernung der Verunreinigungen durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag enthält neben anderen fremden Körpern das Aurantiamarin, welches daraus mit Alkohol extrahiert werden kann.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist ein Glucosid, ähnlich Hesperidin. Löslich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Äther und Chloroform. Drehung $\alpha_D = -60°$.

Glycyphyllin.

Mol.-Gewicht (H_2O-frei): 420.

Zusammensetzung (H_2O-frei): 60,01% C, 5,71% H, 34,28% O.

$$C_{21}H_{24}O_9 + 3\,H_2O \text{ und } 4\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

Vorkommen: In den Blättern und Stengeln von Smilax glycyphylla (Australien)[6].

Darstellung: Die Blumen und Samen werden mit Wasser ausgekocht; aus dem Extrakt werden mittels Alkohol die Eiweißsubstanzen gefällt; das Filtrat wird nach dem Überdestillieren des Alkohols mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wird verdampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Aus dieser Lösung werden zuerst Verunreinigungen mit Bleiacetat gefällt und das Filtrat darauf wieder mit Äther ausgezogen[6].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Äther mit 3, aus Wasser mit $4^1/_2$ Mol. Wasser. Im letzteren Falle in dünnen, glänzenden, vierseitigen Prismen. Bei 100—110° entweicht das Krystallwasser vollständig. Fängt bei 115° an, sich zu zersetzen, und schmilzt bei 175—180°.

Das Glycyphyllin löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol; ziemlich leicht in Äther. Unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin, löslich in Alkalien. Wird durch basisches, aber nicht durch neutrales Bleiacetat gefällt.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt Glycyphyllin unter Aufnahme von Wasser in Phloretin und Rhamnose[7].

$$C_{21}H_{24}O_9 + H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_5\,.$$

Ouabain.

Mol.-Gewicht (H_2O-frei): 598.

Zusammensetzung: (H_2O-frei): 60,20% C, 7,69% H; 32,11% O.

$$C_{30}H_{46}O_{12} + 1\text{—}9\,H_2O.$$

---

[1]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1311 [1885].

[2]) Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 690 [1876].

[3]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 295 [1887].

[4]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1186 [1887]. — Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [2] **49**, 20 [1888]. — Votoček u. Vondráček, Zeitschr. f. Zuckerindustrie Böhmen **27**, 257 [1903].

[5]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 520 [1886].

[6]) Wright u. Rennie, Journ. Chem. Soc. London **39**, 237 [1881].

[7]) Rennie, Journ. Chem. Soc. London **49**, 857 [1886].

Vorkommen: Im Holze von Acokantera Ouabaio[1]) aus Somaliland (= Acokantera Schimperi)[2]), in Samen von Strophantus glaber Gabon[3]), in Acokantera Schimperi[4]), Acokantera abyssinica[5]) und in Strophantus gratus[6]).

Darstellung: Der wässerige Auszug wird mit Eisessig entfärbt, dann im Vakuum zu einem Sirup eingedampft und mit dem ca. 6fachen Volumen 85proz. Alkohol aufgekocht. Die Lösung läßt man verdunsten und die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol und Wasser auskrystallisieren[7]). Oder die zerstoßenen Samen von Strophantus glaber werden durch Pressen von Öl befreit, dann mit 70proz. Alkohol unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat mehrere Tage hindurch (nicht über 60°) maceriert, der Alkohol im Vakuum nicht völlig verdampft, der verbliebene Sirup mit Wasser von 50° gelöst und die filtrierte Lösung im Vakuum verdunstet[8]).

Physiologische Eigenschaften: Ouabain ist ein stärkeres Herzgift als Strophantin, einige Milligramme töten schon ein größeres Tier in wenigen Minuten[9]). Erzeugt in sehr großer Verdünnung lokale Anästhesie[10]); auf das Zentralnervensystem scheint es aber keinen wesentlichen Einfluß zu haben[11]). Es wirkt lähmend auf Bulbus und Rückenmark[12]), kleine Dosen bewirken größere Arbeitsleistung des Herzens, Steigerung des Blutdruckes und Vermehrung der Urinausscheidung[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Perlmutterglänzende, rechtwinklige, farblose Platten, welche nach vorhergehendem Erweichen bei 185° schmelzen[7]). Das bei 100° getrocknete Ouabain enthält immer noch 1 Mol. Wasser, welches erst bei 120° entweicht[8]). Löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol. Löslich in kochendem 85proz. Alkohol[1]). Zeigt in 1proz. wässeriger Lösung die Drehung $[\alpha]_D = -30,6°$. Der Krystallwassergehalt variiert je nach der Temperatur von 9—1 Mol.[14]).

Bei der Hydrolyse des Ouabains mit verdünnten Mineralsäuren bei 100—110° entsteht Rhamnose und ein rotes Harz[14])[15]).

$$C_{30}H_{46}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_5 + C_{24}H_{36}O_8 .$$

Der Körper $C_{24}H_{36}O_8$ verliert sofort $4\,H_2O$ und verwandelt sich in $C_{24}H_{28}O_4$.

Ouabain wird nicht durch Emulsin gespalten[14]).

Wässerige oder alkoholische Lösungen von Alkalien hydrolysieren Ouabain selbst in der Hitze nicht, sondern liefern eine Säure, Ouabainsäure. Kalte Alkalien wirken nicht ein, sondern erhöhen nur das Drehungsvermögen[16]). Beim Erhitzen mit wenig Essigsäureanhydrid entstehen amorphe Acetylverbindungen. Mit größerem Überschuß davon entsteht ein krystallinisches Heptaacetylderivat[14]) neben einem amorphen Produkt. Konz. Salpetersäure wirkt auf Ouabain ein unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) entsteht nur eine partielle Oxydation. Bei 50—60° entsteht ein Dinitroderivat, $C_{23}H_{24}N_2O_{10}$; bei 15° ein Mononitroderivat, $C_{23}H_{25}NO_8$. Nebenbei entstehen noch andere Nitroprodukte und Blausäure[17]).

Derivate: **Bariumsalz des Ouabains** $Ba(C_{30}H_{45}O_{12})_2$ (bei 100°). Zerfließlich, unlöslich in Alkohol.

---

[1]) Arnaud, Bulletin de la Soc. chim. [2] **49**, 451 [1888].
[2]) Holmes, Pharm. Journ. and Trans. [3] **13**, 965 [1893].
[3]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **107**, 1162 [1888]. — Hardy u. Gallois, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **34**, 261 [1877].
[4]) Fraser u. Tillie, Pharm. Journ. and Trans. [4] **1**, 76 [1895].
[5]) Faust, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **49**, 446 [1903].
[6]) Thoms, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 104 [1904].
[7]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1011 [1888].
[8]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **107**, 1162 [1888].
[9]) Gley, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **107**, 348 [1888]. — Gley u. Rondeau, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **40**, 421 [1888].
[10]) Gley, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **41**, 617 [1889].
[11]) Sailer, Chem. Centralbl. **1893**, I, 489.
[12]) Gley, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **47**, 37 [1895].
[13]) Lewin u. Stadelmann, Berl. klin. Wochenschr. **1906**, 1583.
[14]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 346 [1898].
[15]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1208 [1898].
[16]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1280 [1898].
[17]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1873 [1898].

Ouabainheptaacetin $C_{30}H_{37}(C_2H_3O)_7O_{11}$. In 250 g Essigsäureanhydrid werden 5 g $ZnCl_2$ gelöst, zu der abgekühlten Lösung 25 g feingepulvertes Ouabain gegeben und die Mischung auf 70—75° erhitzt. Glänzende, rhombische Blättchen. Schmelzp. 310°. $[\alpha]_D = -68,5°$. Unlöslich in Wasser und kaltem Äther, sehr löslich in Eisessig, Essigäther und Aceton, wenig in kaltem Alkohol[1]).

Mononitroderivat $C_{23}H_{25}NO_8$. Ouabain wird in der Kälte (15°) mit 2—3 T. HNO_3 (spez. Gew. 1,2) behandelt. Schmelzp. 280°. $C_{23}H_{24}NH_4NO_8$ gelbe, wasserfreie Krystalle, fast unlöslich in Wasser[2]).

Dinitroderivat $C_{23}H_{24}N_2O_{10}$. Durch Behandlung von Ouabain mit konz. HNO_3 bei 50—60°. Gelbliche Nadeln. Es zersetzt sich bei 300° und ist flüchtig mit Wasserdämpfen. Gibt leicht krystallisierbare Salze[2]).

Ouabainsäure.

$C_{30}H_{48}O_{13}$.

Darstellung: Durch 12stündiges Erhitzen von Ouabain mit einer Lösung von 3 T. $Sr(OH)_2$ in 10 T. Wasser.

$$C_{30}H_{46}O_{12} + H_2O = C_{30}H_{48}O_{13}.$$

Das Sr-Salz wird mit der eben nötigen Menge H_2SO_4 zersetzt und die Flüssigkeit im Vakuum eingedampft. Die Säure kann auch erhalten werden durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180°[3]).

Eigenschaften: Gelblichweißer, gummiähnlicher Körper. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther. Schmilzt gegen 235° unter Zersetzung. Linksdrehend. Liefert beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren Rhamnose. $C_{30}H_{47}NaO_{13} + 3\,H_2O$. Verliert das Wasser bei 130°. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. $(C_{30}H_{47}O_{13})_2Sr + 6\,H_2O$. Von gleichen Eigenschaften. $(C_{30}H_{47}O_{13})_2Ba + x\,H_2O$. Von gleichen Eigenschaften. Drehung in wässeriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = -46° 40'$. Das neutrale Bleisalz ist auch sehr löslich in Wasser, nicht aber das basische[3]).

Amorphes Ouabain $C_{30}H_{48}O_{13}$. Dieses wurde aus Acokanthera Schimperi, A. Ouabaio und A. Deflersii erhalten durch Extraktion des Holzes mit Alkohol und Fällen mit Äther. Amorphe, gelbe, bitterschmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, linksdrehende Masse. Fluoresciert stark in schwefelsaurer Lösung. Mit HNO_3 spaltet sich aus dem Glucosid ein in Alkohol löslicher Körper ab, das „Carissol"[4]).

In Acokanthera verenata fand Lewin auch ein giftiges Glucosid, aber nicht mit dem vorhergehenden identisch[5]).

Faust[6]) hat Shashi-Pfeilgift von Acokanthera abyssinica untersucht. — Das Rohmaterial wird in Wasser gelöst, mit $(H_4N)_2SO_4$ ausgesalzen; die dabei ausgeschiedene Masse wird in Alkohol gelöst und mit Bleiessig und Baryt versetzt. Das Glucosid läßt sich durch Äther ausscheiden. Äußerst hygroskopische Substanz. Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigäther, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Mineralsäuren spalten es unter Bildung von Rhamnose und einer noch unbekannten Substanz. Seine wässerige Lösung schmeckt stark bitter. Später gelang es Faust[7]), einen Teil zu krystallisieren. Dieser Teil ist nach ihm identisch mit Ouabain, den nicht krystallisierbaren Teil nannte er „Acokanthin".

Brieger[8]) hat aus Kernen, Früchten und Zweigen von Acokanthera abyssinica ein Glucosid isoliert, welches mit Fausts identisch ist. Später untersuchte er zusammen mit Disselhorst nochmals das Shashi-Pfeilgift und kam zu einer amorphen Substanz von der Formel $C_{29}H_{44}O_{13}$. Er schlägt vor, sein und Fausts Glucosid „Abyssinin" zu nennen.

Nach Brieger und Krause[9]) sind Strophantin, Abyssinin, Ouabain und Digitalin strukturidentisch und stereoisomer (?).

Nach Lewin sind Fausts und Briegers Glucoside nur amorphes Ouabain[10]).

Gratus-Strophantin = g-Strophantin = Ouabain.

---

[1]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 346 [1898].
[2]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1873 [1898].
[3]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1280 [1898].
[4]) Lewin, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **4**, 29 [1894].
[5]) Lewin, Berl. klin. Wochenschr. **43**, 1583 [1906].
[6]) Faust, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 272 [1902].
[7]) Faust, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **49**, 446 [1903].
[8]) Brieger, Berl. klin. Wochenschr. **39**, 277 [1902].
[9]) Brieger u. Krause, Schweizerische Wochenschrift f. Chemie u. Pharmazie **46**, 631 [1908].
[10]) Lewin, Schweizerische Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **46**, 633 [1908].

Strophanthin.

Man hat aus verschiedenen Strophanthusarten Strophanthine von variierenden chemischen Eigenschaften isoliert. Wir wollen wie Thoms[1]) die Strophanthine nach ihrer Abkunft bezeichnen und zwar so, daß man dem Wort Strophanthin — durch Bindestrich von ihm getrennt — den kleinen Anfangsbuchstaben der Artbezeichnung des betreffenden Strophanthus voransetzt. So würde also heißen:

h-Strophanthin = Strophanthin aus Strophanthus hispidus.
g-Strophanthin = Strophanthin aus Strophanthus gratus.
k-Strophanthin = Strophanthin aus Strophanthus kombe.
e-Strophanthin = Strophanthin aus Strophanthus Emini.

k-Strophanthin.

Mol.-Gewicht 904.
Zusammensetzung: 53,09% C, 7,96% H, 49,99% O.

$$C_{40}H_{66}O_{19} + 3\,H_2O.$$

Vorkommen: In den Samen von Strophanthus kombe[2]).

Darstellung: Die von fettem Öl befreiten Samen werden mit 70 proz. Alkohol extrahiert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Gerbsäure unter Vermeidung eines Überschusses gefällt. Der Niederschlag wird mit Bleioxyd eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und aus der alkoholischen Lösung das Strophanthin mit reichlichen Mengen Äther niedergeschlagen. Der Niederschlag wird in schwachem Alkohol gelöst, in diese Lösung wird Kohlensäure eingeleitet, um die letzten Spuren von Blei zu fällen. Das Filtrat ergibt dann beim Verdunsten das Strophanthin in krystallisiertem Zustande[3]).

Physiologische Eigenschaften: Strophanthin ist ein starkes Herzgift, das schon bei Dosen von 0,0007 g per Kilogramm Tier (Kaninchen), subcutan injiziert, tödlich wirkt[4]). Erzeugt auch Erbrechen[5]) und läßt keine Angewöhnung erkennen[6]). Wirkt erregend, in größeren Dosen schließlich lähmend auf die Darmbewegung (Katze)[7]). Bewirkt Steigerung des Blutdruckes, wesentlich verursacht durch Gefäßkontraktion[8]). Strophanthin ist weniger hämolytisch wirksam als Digitalin. Die kritische Konzentration ist 0,40 in wässeriger Lösung[9]). Es kann an seinen physiologischen Wirkungen an Katzen erkannt werden[10]). Die Prüfung gestattet noch den Nachweis von Strophanthindosen (0,0001), die sich chemisch nicht mehr nachweisen lassen. Am Kaninchen zeigen sich die verschiedenen Strophanthine nach intramuskulärer Einverleibung 20—30 mal, nach intravenöser Injektion 43—86 mal giftiger als nach stomachaler Eingabe[11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das weiße, in Wasser zu einer schwach opalescierenden Flüssigkeit lösliche Strophanthin stellt ein feines Krystallmehl dar und enthält Krystallwasser in wechselnder Menge. Wird es bei 100—105° oder über H_2SO_4 getrocknet, so zieht es mit Begierde wieder Feuchtigkeit an. Die lufttrockne Substanz scheint die Formel $C_{40}H_{66}O_{19} + 3\,H_2O$ zu erhalten[12]). Schmelzp. (getrocknet) 176°. Die wässerige Lösung ist schwach rechtsdrehend. k-Strophanthin färbt sich mit konz. H_2SO_4 sofort tief smaragdgrün. Fehlingsche Lösung wird selbst in der Wärme nicht reduziert. Es enthält eine Methoxylgruppe. Wird k-Strophanthin mit 0,5 proz. HCl bei 70—75° hydrolysiert, so entsteht

[1]) Thoms, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 104 [1904].
[2]) Fraser, Pharm. Journ. and Trans. **3**, 523 [1872/73].
[3]) Fraser, Pharm. Journ. and Trans. **18**, 69 [1887/88]; **20**, 328 [1889/90]; **20**, 207 [1889/90]; Trans. Roy. Soc. Edinburgh **35**, IV, 955 [1890].
[4]) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2063 [1900).
[5]) Schutz, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen [3] **21**, 293 [1901].
[6]) Fränkel, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 84 [1903].
[7]) Magnus, Archiv f. d. ges. Physiol. **108**, 1 [1905].
[8]) Tigerstedt, Skand. Archiv f. Physiol. **20**, 115 [1908].
[9]) Vandevelde, Chem. Centralbl. **1908**, I, 2047.
[10]) Hatcher, Chem. Centralbl. **1909**, I, 671.
[11]) Pédebidou, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 306 [1909].
[12]) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2069 [1900].

k-Strophanthidin (Hydrat) $C_{27}H_{38}O_7 + 2 H_2O$, neben Methylstrophanthobiosid, $C_{13}H_{24}O_{10}$, nach folgender Gleichung:

$$C_{40}H_{66}O_{19} = C_{27}H_{38}O_7 + 2 H_2O + C_{13}H_{24}O_{10}.$$

Die Methylstrophanthobiosid wird durch verdünnte H_2SO_4 hydrolysiert, und zwar in Methylalkohol, Mannose und Rhamnose[1]).

$$C_{13}H_{24}O_{10} + 2 H_2O = CH_3OH + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5.$$

Eine Spur Strophanthin in einem Tropfen Wasser gelöst und mit Eisenchloridlösung und konz. H_2SO_4 versetzt, gibt einen rotbraunen Niederschlag, welcher sogleich oder auch erst nach einigen Stunden smaragdgrün wird[2]). Setzt man zu einer Lösung von Strophanthin in konz. H_2SO_4 einen Tropfen Furfurolwasser, so färbt sich die Mischung rotviolett. Eine Lösung von Phenol in konz. HCl löst beim Erwärmen violett, dann grün. Fröhdes Reagens, Vanadin- und Selenschwefelsäure färben ähnlich[3]).

Derivate:

k-Strophanthidin.

$$C_{27}H_{38}O_7 + 2 H_2O.$$

Darstellung: Durch Hydrolyse von k-Strophanthin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: k-Strophanthidin läßt sich nur sehr schwer wasserfrei erhalten; selbst bei 125° wird 1 Mol. hartnäckig zurückgehalten. Schmilzt bei 169—170°, schäumt bei 176° auf, erstarrt und schmilzt dann erst wieder bei 232°; gänzlich wasserfrei bei 235°. Das wasserfreie k-Strophanthidin wird durch Verwitterung des Methylalkoholats erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig; schwer in Äther, Chloroform und Benzol; unlöslich in Wasser. Aus Methylalkohol krystallisiert es in monoklinen Prismen (Riva). Bei mehrmaligem Umkrystallisieren daraus geht es aber in die Verbindung $C_{27}H_{38}O_7 + CH_3OH$ über, dessen Schmelzpunkt 229,5—230° ist. $[\alpha]_D = +45{,}45$ (0,5043 g lufttrockne Substanz in Methylalkohol zu 25 ccm gelöst). k-Strophanthidin ist neutral und wirkt nicht auf Fehlingsche Lösung ein. Enthält keine Methoxylgruppe. Vereinigt sich nicht mit Phenylhydrazin.

Bei der Einwirkung von Brom auf in Äther gelöstes k-Strophanthidin entstehen **zwei Bromide** (ein weißes vom Schmelzp. 126° und ein gelbes vom Schmelzp. 160°, welch letzteres sich bei 174° unter Aufschäumen zersetzt), die in Chloroform, Aceton, Alkohol und Äther leicht löslich, in Ligroin und Wasser unlöslich sind. Durch Oxydation mit Natriumhypobromitlösung entsteht aus dem k-Strophanthidin eine zweibasische **bromhaltige Säure,** die bei 163° schmilzt und bei 174° sich zersetzt. Reagiert mit Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid (Schmelzpunkt des **Benzolsulfoderivats** 163°); enthält also Hydroxylgruppen. Acetylgruppen ließen sich nicht nachweisen.

In Sodalösung und NaOH ist k-Strophanthidin unlöslich. Beim Kochen löst es sich in Barytwasser oder Alkalien, wobei Salze der **Strophanthidinsäure,** $C_{27}H_{42}O_9$, entstehen. Das k-Strophanthidin muß diesem Verhalten nach als ein Lacton, und zwar als ein Dilacton, aufgefaßt werden. Die freie Strophanthidinsäure, welche bei 150° schmilzt, verliert leicht, schon beim Umlösen aus Alkohol, 2 Mol. Wasser und geht in Strophanthidinsäurelacton, $C_{27}H_{38}O_7$, über. Durch Oxydation des k-Strophanthidins oder des Strophanthidinsäurelactons mit $KMnO_4$ entsteht Strophanthsäure, $C_{27}H_{38}O_9$.

Vorläufig läßt sich die k-Strophanthidinformel nur in

$$HO(C_{25}H_{37}O_2)\begin{cases} CO-O \\ CO-O \end{cases}$$

auflösen[4]).

Strophanthidin-Methylalkohol $C_{28}H_{42}O_8 = C_{27}H_{38}O_7 + CH_3OH$. Durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisieren von k-Strophanthidin aus Methylalkohol. Farblose, beim Liegen an der Luft verwitternde Krystalle. Schmelzp. 229,5—230°. Bei 100° getrocknet liefert es wasserfreies k-Strophanthidin. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit hellroter, allmählich in Grün übergehender Farbe[5]).

---

1) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2091 [1900].
2) Helbing, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **16**, 25 [1887].
3) Dragendorff, Archiv d. Pharmazie **234**, 63 [1896].
4) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 534 [1898]; **33**, 2069 [1900].
5) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2069 [1900].

Strophanthidinsäure $C_{27}H_{42}O_9$ resp. $C_{27}H_{40}O_8$. Beim Kochen von k-Strophanthidin mit Alkalien oder Baryt und darauffolgendem vorsichtigen Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit. Die freie Säure verliert leicht schon beim Umlösen aus Alkohol 2 Mol. Wasser und geht in Strophanthidinsäurelacton über.

Strophanthidinsäurelacton $C_{27}H_{38}O_7$. Atlasglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp. 243°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol. Löst sich in H_2SO_4 mit rotgelber Farbe, die Lösung umgibt sich bald mit einem sattgrünen Ring; auf Wasserzusatz fallen grünblaue Flocken aus. Geht bei fortgesetztem Kochen mit Baryt oder Alkalien in das gelbgefärbte Anhydrostrophanthidinsäurelacton über. Wird durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zu Strophanthsäure oxydiert, neben welcher neutrale, terpenartig riechende Substanzen auftreten[1].

Anhydrostrophanthidinsäurelacton $C_{27}H_{34}O_5 + \frac{1}{2} H_2O$. Bei anhaltendem Kochen von k-Strophanthidin bzw. Strophanthidinsäurelacton mit Barytwasser oder Alkali. Man zerlegt das abgeschiedene Bariumsalz mit HCl. Gelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol) mit 3 (Schmelzp. 285°) bzw. 2 Mol. (Schmelzp. 294°) Krystallwasser, das durch Trocknen bei 110° bis auf $\frac{1}{2}$ Mol. entweicht. Zersetzt sich (getrocknet), ohne zu schmelzen, bei 345° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroin und Äther. In konz. H_2SO_4 mit tiefvioletter Farbe löslich. Beim Erhitzen mit KOH auf 250° entsteht neben geringen Mengen phenolartiger Substanz eine bei 320° noch nicht schmelzende einbasische Säure $C_{24}H_{42}O_6$ [1][2].

Strohphanthsäure $C_{27}H_{38}O_9$. Durch Oxydation des k-Strophanthidins in alkalischer Lösung mittels $KMnO_4$. Zweibasische Säure. Schmelzp. 260,8°. Löst sich in H_2SO_4 mit hellgelber Farbe, die Lösung fluoresciert bald lebhaft grün und wird dann prachtvoll violett. Läßt sich weder mit NaOH noch mit Bariumhydrat, noch mit Soda scharf titrieren. Aus einer angesäuerten konz. Na-Salzlösung scheidet sie sich in Warzen ab neben einem in Nädelchen krystallisierenden Monohydrat, $C_{27}H_{40}O_{10}$, das bei 190,7° schmilzt. $Ag_2C_{27}H_{40}O_{11} + H_2O$ (vakuumtrocken), weißer, lichtbeständiger, in warmem Wasser unter teilweiser Zersetzung ziemlich wenig löslicher Niederschlag[1].

h-Strophanthin.

Mol.-Gewicht 754 (796).

Zusammensetzung: 60,48 (60,30)% C, 7,69 (7,54)% H, 31,83 (32,16)% O.

$$C_{38}H_{58}O_{15} \text{ oder } C_{40}H_{60}O_{16} \; (?).$$

Vorkommen: In den Samen[3]) und Wurzeln[4]) von Strophanthus hispidus; in Strophanthin, Merck[5]).

Darstellung: Die Samen wurden vom langgestielten, federigen Schopfe sorgfältig befreit, fein zerstoßen und dann zwecks Entfernung der fetten Öle und Harze im Soxlethschen Apparate mit Petroleumäther extrahiert, hierauf getrocknet und dann mit 70 proz. Alkohol ausgezogen. Die filtrierten alkoholischen Extrakte werden mit basischem Bleiacetat und Bleihydroxyd gefällt, das Filtrat wird durch H_2S entbleit und im Vakuum eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Rohstrophanthin in krystallisiertem Zustande erhalten. Es wurde noch durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt[5][7][6].

Physiologische Eigenschaften: Starkes Herzgift, etwa doppelt so stark wie k-Strophanthin[8].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, neutrales, mikrokrystallinisches Produkt. Zieht leicht Wasser an und bildet mehrere Hydrate. Schmelzp. 179°. Optisch inaktiv? Enthält eine Methoxylgruppe, die bei der Hydrolyse in die Strophanthidinhälfte geht:

$$C_{40}H_{60}O_{16} + H_2O = \underset{\text{Strophanthidin}}{C_{27}H_{37}O_6 \cdot CH_3} + \underset{\text{Saccharobiose?}}{C_{12}H_{22}O_{11}}.$$

Durch Kochen mit HCl (spez. Gew. 1,12) entsteht h-Strophanthidin und ein Zucker, der jedoch nicht Glucose ist. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Äther, Benzol und CS_2. Wird von Tannin gefällt[6][7][8].

1) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2069 [1900].
2) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 534 [1898].
3) Hardy u. Gallois, Journ. de Pharm. et de Chim. **25**, 177 [1877].
4) Karsten, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **12**, 241 [1902].
5) Kohn u. Kulisch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 514 [1898].
6) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **107**, 179 [1888].
7) Kohn, Monatshefte f. Chemie **19**, 385 [1898].
8) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2063 [1900].

Derivate: Acetylstrophanthin $C_{48}H_{68}O_{20} = C_{38}H_{53}O_{10}(OCOCH_3)_5$. h-Strophanthin wird mit der gleichen Menge Natriumacetat und der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler erwärmt und dann in Wasser gegossen. Weiße Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 236—238°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

h-Strophanthidin.

Darstellung: h-Strophanthin wird mit HCl vom spez. Gew. 1,12 am Rückflußkühler $^1/_4$ Stunde gekocht und kalt filtriert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 195°. Sehr hygroskopisch, doch unlöslich in Wasser[1]).

Ein amorphes Strophanthin erhielt Thoms aus den Samen von Strophanthus hispidus. Die Samen werden mit 70proz. Alkohol extrahiert, der Auszug von Alkohol befreit und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Der wässerige Auszug wurde so lange mit Bleiessig versetzt, als noch eine Fällung entstand, aus dem Filtrate wurde das Blei durch Ammoniumsulfat ausgefällt und nunmehr durch Eintragen von gepulvertem $(H_4N)_2SO_4$ im Überschuß das Strophanthin vollkommen ausgeschieden. Im Filtrate befindet sich u. a. das Alkaloid Trigonellin. Das durch wiederholtes Aufnehmen in Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigte Strophanthin bildet ein amorphes, neutrales Produkt von stark toxischen Eigenschaften[2]). Es ist wahrscheinlich identisch mit dem Arnauds.

e-Strophanthin.

Thoms hat aus Samen von Strophanthus Emini ein Strophanthin isoliert, das mit keinem der übrigen Strophanthine übereinstimmt[3]).

n-Strophanthin.

Mittels Barclays Strophanthidinmethode ist nachgewiesen, daß in Strophanthus Nicholsoni 7,36% Strophanthin vorkommt[4]).

Nach Boorsma[5]) enthalten Strophanthus dichotums, Str. longecaudatus Wight und Str. caudatus Kurz. var. undulata Franch strophanthinartige Substanzen.

Aus Strophanthus gratus und Str. glaber wird nicht Strophanthin, sondern Ouabain erhalten.

Über die Strophanthus-Frage vom botanisch-pharmakognostischen Standpunkt siehe Gilg, Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft 14, 90 (1904); über pharmakologischen und klinischen Standpunkt nebst Literaturübersicht siehe Shedel, Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft **14**, 120 (1904).

Pseudo-(ψ)-Strophanthin = h-Strophanthin.

Pseudo-(ψ)-Strophanthidin = h-Strophanthidin.

g-Strophanthin aus Strophanthus gratus = Ouabain.

Baptisin.

Mol.-Gewicht (H_2O-frei): 568.

Zusammensetzung (H_2O-frei): 54,94% C, 5,63% H, 39,43% O.

$$C_{26}H_{32}O_{14} + 9\,H_2O.$$

Vorkommen: In den Wurzeln von Baptisia tinctoria R. Br.[6])[7]).

Darstellung: Die Baptisiawurzeln werden zerschnitten, im Dampfbade getrocknet und nachher zerstoßen, dann mit 6proz. Alkohol heiß extrahiert, der Alkohol abdestilliert und der

---

1) Kohn, Monatshefte f. Chemie **19**, 385 [1898].
2) Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 271 [1898].
3) Thoms, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 113 [1904].
4) Mann, Pharm. Journ. and Trans. [4] **23**, 93 [1906].
5) Boorsma, Chem. Centralbl. **1905**, II, 979.
6) von Schroeder, Chem.-Ztg. **1885**.
7) Gorter, Archiv d. Pharmazie **235** 303, 321 [1897].

zurückgebliebene, dunkelbraun gefärbte, mit Soda alkalisch gemachte Sirup behufs Entfernung eines in den Wurzeln befindlichen Alkaloids mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Es scheidet sich nach kurzem Stehen das Baptisin als graugefärbte krystallinische Masse ab, welche durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten wird. Die Ausbeute beträgt ca. 6% [1]).

Physiologische Eigenschaften: Vollständig ungiftig für Frösche.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, dünne, geschmacklose Krystallnadeln, welche meistens drusenförmig gruppiert sind. Das Krystallwasser entweicht bei 100°, geht jedoch auch schon bei längerem Liegen an der Luft verloren. Das Baptisin sintert bei 150° etwas zusammen und schmilzt bei 240°. Wenig löslich in Wasser, verdünntem Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin; leicht löslich in Eisessig. Die alkoholische Lösung reagiert neutral. Ziemlich leicht löslich in Alkalien, nicht aber in Ammoniak. Schwefelsäure gibt eine gelbe Farbe, welche in Gelbrot übergeht, wobei gleichzeitig an den Kanten eine grünliche Farbe zum Vorschein kommt. Mit H_2SO_4 und einer Spur HNO_3 entsteht eine grüne Farbe, welche erst in Hellgelb, dann in Rotbraun übergeht. H_2SO_4 und Vanadinsäure färben prachtvoll violett, dann blau, H_2SO_4 und Permanganat violett, H_2SO_4 und Jodsäure färben anfangs violett, nach 5 Minuten bleigrau, dann an den Kanten blau, in der Mitte grün, schließlich gelb mit violetten Rändern. Thymolschwefelsäure färbt rosenrot, α-Naphtholschwefelsäure rotviolett. Reduziert Fehlingsche Lösung nach kurzem Kochen nicht. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ wurde $= -61° 40'$ gefunden (in Essigsäurelösung). Bromieren des Baptisins liefert anscheinend Gemische von Di- und Tribrom-Baptigenin. Bei der Nitrierung entsteht Styphninsäure; mit Natronlauge in der Hitze Baptigenetin und Ameisensäure. Wird bei einstündigem Kochen mit 16proz. H_2SO_4 in Baptigenin, welches sich abscheidet, und Rhamnose gespalten.

$$C_{26}H_{32}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_{12}O_6 + 2\,C_6H_{12}O_5 .$$

Gibt mit schmelzendem Kali hauptsächlich Brenzcatechin, Resorcin und Ameisensäure[1]).

Derivate:

Baptigenin.

$C_{14}H_{12}O_6$.

Darstellung: Scheidet sich beim einstündigen Kochen von Baptisin mit 16proz. H_2SO_4 ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen undeutlichen, weißen Nadeln, welche sich bei 250° stark braun färben, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, verdünntem Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton und Natronlauge, unlöslich in Ammoniak. Gibt mit H_2SO_4 und Jodsäure, mit H_2SO_4 und etwas HNO_3 dieselben Farbenreaktionen wie Baptisin. Thymolschwefelsäure färbt schwach orange, α-Naphtholschwefelsäure an den Rändern grün. Gibt beim Nitrieren Styphninsäure. Enthält keine Methoxylgruppe, aber 3 Hydroxylgruppen. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Baptigenetin und Ameisensäure[2]).

Triacetylbaptigenin $C_{14}H_9O_6(C_2H_3O)_3$. Entsteht durch Acetylieren von Baptigenin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Weiße Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 214 bis 215°. Leicht löslich in Eisessig. Gibt mit NaOH Baptigenitin[2]).

Monobenzoylbaptigenin $C_{14}H_{11}O_6(C_7H_5O)$. Aus 1 g Baptigenin, 15 g 20proz. NaOH und 10 g Benzoylchlorid (unter Kühlung). Kleine Nädelchen. Schmelzp. ca. 148°[2]).

Tribenzoylbaptigenin $C_{14}H_9O_6(C_7H_5O)_3$. 1 g Baptigenin und 10 g Benzoesäureanhydrid werden 2 Stunden vorsichtig erhitzt. Kleine Nädelchen aus siedendem Aceton. Schmelzp. 208°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung entstehen mehrere, nicht näher definierte Verbindungen vom Schmelzp. 212—214°, 217—219° und 225° und ein flüchtiger Körper, wahrscheinlich Piperonal[2]).

Baptigenetin.

$C_{12}H_6(OH)_4$.

Darstellung: Durch Erhitzen von Baptisin, Baptigenin oder Pseudobaptigenin mit verdünnter Natronlauge.

[1]) Gorter, Archiv d. Pharmazie **235** 303, 321 [1897].

[2]) Gorter, Archiv d. Pharmazie **235**, 303 [1897].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, silberglänzende Blättchen. Schmelzp. 148°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Essigäther und Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroin, unlöslich in CS_2. Wird mit H_2SO_4 anfangs olivengrün, dann violett, mit $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt. Optisch inaktiv. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen [1]).

Diacetylanhydrobaptigenetin $C_{16}H_{12}O_5 = C_{12}H_6O_3(C_2H_3O)_2$. Durch Acetylieren von Baptigenetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 192—194°.

Baptin.

Vorkommen: In sehr geringen Mengen in der Wurzel von Baptisia tinctoria.

Darstellung: Die alkoholische Baptisinmutterlauge wird durch Ausschütteln mit Chloroform gereinigt, dann mit HCl neutralisiert und mit Tannin gefällt. Der harzige, mit Wasser gewaschene, braune Niederschlag wird mit ZnO gemischt und mit Wasser extrahiert, wobei das Glucosid sich wieder löst. Die braune Lösung wird behufs weiterer Reinigung mit Bleizucker ausgefällt; aus dem dann mit H_2S entbleiten, fast farblosen Filtrat wird durch Bleiessig und Ammoniak das Glucosid abgeschieden. Das erhaltene Präcipitat wird gewaschen, durch H_2S zersetzt und die daraus erhaltene Glucosidlösung über H_2SO_4 im Vakuum verdunstet, wobei das Baptin sich ausscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus verdünntem Alkohol und schmilzt bei 188—189°. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Wird durch verdünnte H_2SO_4 gespalten [2]).

Pseudobaptisin.

Mol.-Gewicht (H_2O-frei) 578.

Zusammensetzung (H_2O-frei): 56,05% C, 5,19% H, 38,76% O.

$$C_{27}H_{30}O_{14} + 4\,H_2O.$$

Vorkommen: Gorter fand es in „Baptisin Merck", auch direkt in Baptisia tinctoria [3]).

Darstellung: Man zieht die Wurzeln mit 93 proz. Alkohol aus, fällt die wässerige Lösung mit Tannin und zerlegt den Niederschlag mit Bleioxyd. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und heißem Wasser wird es rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, geschmacklose Nädelchen (aus verdünntem Alkohol) mit 4 oder 7½ Mol. Wasser. Enthält über H_2SO_4 getrocknet noch 1 Mol. Krystallwasser, welches erst bei längerem Trocknen bei 125—130° entweicht. Schmelzp. 247—248° (wasserfrei). Löst sich bei Siedehitze in Wasser, 50 proz. Alkohol und Aceton. Ist bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in Wasser, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und verdünntem Alkohol, leicht löslich in Methylalkohol. Für C = 2 ist $[\alpha]_D^{t} = -101°\,40'$ (in Methylalkohol). H_2SO_4 färbt es gelbbraun, dann orangerot; H_2SO_4 und wenig Jodsäure violett-mennigrot-olivegelb; Millons Reagens gibt beim Kochen schwache Rotfärbung; $FeCl_3$ in methylalkoholischer Lösung gelbbraun. Fehlingsche Lösung wird bei kurzem Kochen nicht reduziert. Das wasserhaltige Glucosid scheidet sich aus der methylalkoholischen Lösung nach 12stündigem Stehen in wasserfreiem Zustande wieder aus. Das wasserfreie Pseudobaptisin ist in Methylalkohol viel schwerer löslich als das wasserhaltige. Es ist unlöslich in Aceton und CCl_4, leicht löslich in Nitrobenzol und 5 proz. Natronlauge, wird aber aus letzterer Lösung zum Unterschied gegen Pseudobaptigenin durch NaCl nicht gefällt. Beim Erhitzen im Vakuum zersetzt sich das Pseudobaptisin allmählich. Durch Kochen mit 10 proz. H_2SO_4 wird es in Pseudobaptigenin, Rhamnose und Glucose gespalten:

$$C_{27}H_{30}O_{14} + 2\,H_2O = C_{15}H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5.$$

Wird auch durch Emulsin hydrolysiert [3]).

Derivate:

Pseudobaptigenin.

$$C_{15}H_{10}O_5.$$

Darstellung: Beim Kochen von Pseudobaptisin mit verdünnter H_2SO_4.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Methylalkohol in knäulförmigen Aggregaten. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther und CCl_4 bei

---

1) Gorter, Archiv d. Pharmazie **235**, 321 [1897].
2) Gorter, Archiv d. Pharmazie **235**, 303 [1897].
3) Gorter, Archiv d. Pharmazie **235**, 494 [1897]; **244**, 401 [1906].

gewöhnlicher Temperatur. Löslich in warmem Eisessig und Nitrobenzol. Schmelzp. 298° (aus Nitrobenzol), der durch Kochen mit Alkohol und wenig Schwefelsäure auf 303—304° steigt. Das Pseudobaptigenin ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von NaCl als Na-Verbindung in büschelförmigen Nadeln wieder aus. Die Zusammensetzung des Na-Salzes ist: $C_{15}H_{11}O_6Na + H_2O$. In warmem Ammoniak ist Pseudobaptigenin ebenfalls löslich und scheidet sich aus der Lösung nach längerem Stehen in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 304° wieder ab. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, ammoniakalische Silberlösung nur schwach. Mit Jodäthyl bildet es, in Form seiner Na-Verbindung angewandt, Pseudobaptigin: $C_{14}H_{10}O_4$. Bei Einwirkung von 5 proz. kochender Natronlauge entsteht Baptigenetin unter Abspaltung von 2 Mol. Ameisensäure[1]):

$$C_{15}H_{10}O_5 + 4\,H_2O = C_{12}H_{10}O_4 + 2\,CH_2O_2 + CH_3OH.$$

Enthält keine Methoxylgruppe, abereine Hydroxylgruppe. Gorter schreibt der Verbindung folgende Formel zu:

$$C_{12}H_6\begin{cases} OCH:CHOH \\ OCHO \\ \overset{(1)}{\underset{(4)}{>}}O \end{cases}$$ [2])

Monoacetylpseudobaptigenin $C_{17}H_{12}O_6 = C_{15}H_9O_5(C_2H_3O)$. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf Pseudobaptigenin. Monokline Krystalle (aus Aceton). Schmelzp. 173°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Essigester und Benzol, ziemlich leicht in Aceton. Beim Erhitzen mit 5 proz. Natronlauge entsteht Baptigenetin und ein anderer Körper, wahrscheinlich Methylbaptigenetin: $C_{13}H_{12}O_4$ [3]).

Monobenzoylpseudobaptigenin $C_{15}H_9O_5(C_7H_5O)$. Durch Erhitzen von Pseudobaptigenin mit Benzoesäureanhydrid. Weiße Nädelchen (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzpunkt 216°. So gut wie unlöslich in siedendem Alkohol[2]).

Pseudobaptigin $C_{14}H_{10}O_4$. Pseudobaptigeninnatrium wird mit etwas Jodäthyl und abs. Alkohol 4 Stunden auf 150—160° erhitzt.

$$C_{14}H_8O_4 : CHONa + C_2H_5J = C_{14}H_8O_4 : CHOC_2H_5 + NaJ.$$

$$C_{14}H_8O_4 : CHOC_2H_5 + H_2O = C_{14}H_{10}O_4 + HCOOC_2H_5.$$

$$HCOOC_2H_5 + C_{14}H_8O_4 : CHONa + C_2H_5OH = C_{14}H_8O_4 : CHOH + HCOONa + C_2H_5OC_2H_5.$$

Erhitzen des Pseudobaptigeninnatriums mit Alkohol ohne Zusatz von Jodäthyl führte nicht zur Bildung von Pseudobaptigin. Das Pseudobaptigin wird von dem regenerierten Pseudobaptigenin durch $CHCl_3$ getrennt. Farblose Blättchen aus Aceton, Nadeln aus heißem Alkohol. Schmelzp. 172°. Leicht löslich in heißem Benzol und Essigester. Wird in Acetonlösung von $FeCl_3$ nicht gefärbt. Bildet keine Acetyl- oder Benzoylverbindung, enthält also keine OH-Gruppe. Durch siedende alkoholische Kalilauge wird das Pseudobaptigin quantitativ in Ameisensäure und Methylbaptigenetin gespalten:

$$C_{14}H_{10}O_4 + 2\,H_2O = C_{13}H_{12}O_4 + HCOOH.$$

Gorter faßt es daher als Formylanhydromethylbaptigenetin auf.

$$C_{12}H_6\begin{cases} OCH_3 \\ OCHO \\ \overset{(1)}{\underset{(4)}{>}}O \end{cases}$$ [2])

Methylbaptigenetin $C_{13}H_{12}O_4 = CH_3OC_{12}H_6(OH)_3$. Durch Behandlung von Pseudobaptigin mit siedender alkoholischer Kalilauge. Weiße, an Coffein erinnernde Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 129—129,5°. Sehr löslich in Aceton. Die Acetonlösung wird durch $FeCl_3$ dunkel gefärbt. Das Methylbaptigenetin enthält eine Methoxylgruppe und drei OH-Gruppen, von denen sich zwei in den 1,4-Stellungen befinden dürften. Bei der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein nicht scharf zu trennendes Gemisch

---

1) Gorter, Archiv d. Pharmazie **235**, 494 [1897]; **244**, 401 [1906].
2) Gorter, Archiv d. Pharmazie **245**, 561 [1907].
3) Gorter, Archiv d. Pharmazie **235**, 501 [1897].

von **Monoacetylanhydromethylbaptigenetin**, rechteckige Krystalle, Schmelzp. 148°, mit 10% **Triacetylmethylbaptigenetin**, rautenförmige Krystalle, Schmelzp. 123°. Bei zweistündigem Erhitzen von Methylbaptigenetin mit 5 proz. HCl auf 200° wurde etwas Brenzcatechin erhalten[1]).

Hederin.

Mol.-Gewicht 1176.

Zusammensetzung: 65,31% C, 8,84% H, 25,75% O.

$$C_{64}H_{104}O_{19}.$$

Vorkommen: In den Blättern des Efeus, Hedera Helix L.[2]).

Darstellung: Die Efeublätter werden mit heißem Wasser vollständig erschöpft und nach dem Auspressen mit 90 proz. Alkohol in der Wärme extrahiert. Der alkoholische Auszug wird mit Tierkohle wiederholt behandelt, worauf man den Alkohol durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird mit wenig Alkohol wieder in Lösung gebracht und diese siedendheiß unter Umrühren so weit verdampft, bis reichliche Krystallausscheidung eintritt. Die heiß abfiltrierten Krystalle werden mit Aceton gewaschen[3]).

Physiologische Eigenschaften: Kaltblütige Tiere sind nur wenig empfindlich gegen Hederin. Für warmblütige Tiere sind schon Dosen von 2—3 cg per Kilogramm Tier, intravenös injiziert, tödlich[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet sich aus alkoholischer Lösung in Form langer Nadeln aus. Schmelzp. 248°. $[\alpha]_D^{?} = 16,27°$. Unlöslich in Wasser, Petroleumäther und Chloroform, schwer löslich in Äther und Benzol, löslich in 54 T. 90 proz. Alkohol bei 18°, in 6,22 T. siedendem Alkohol von 90%, in 805 T. Aceton von 18°, in 333 T. siedendem Aceton. Löslich in heißen Alkalien und Alkalicarbonaten[5])[6]).

Beim Kochen mit 4 proz. H_2SO_4 wird das Hederin in Hederidin, $C_{26}H_{40}O_4$, Rhamnose und Hederose gespalten:

$$C_{64}H_{104}O_{19} = 2\,C_{26}H_{40}O_4 + C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Derivate:

Hederidin.

$$C_{26}H_{40}O_4.$$

Darstellung: Durch Kochen von Hederin mit 4 proz. H_2SO_4[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombische Prismen aus siedendem Alkohol. Schmelzp. 324°. Löslich in 84 T. siedendem Alkohol. Sublimiert bei höherer Temperatur[6]).

Curangin.

Mol.-Gewicht 973.

Zusammensetzung: 59,20% C, 7,91% H, 32,89% O.

$$C_{48}H_{77}O_{20}.$$

Vorkommen: Curang. amara Juss. enthält einen Bitterstoff, von W. G. Boorsma zuerst untersucht und Curangin genannt.

Darstellung: Das Kraut wird mit Essigäther extrahiert, der Auszug durch Destillation von Essigäther befreit, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung zur Entfernung der Verunreinigungen mit alkoholischem Bleiacetat gefällt. Das entbleite Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einem Gemenge aus 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Chloroform ausgezogen. Das Curangin wird durch Äther aus der Lösung gefällt[7]).

Physiologische Eigenschaften: Nicht oder nur sehr wenig toxisch.

---

1) Gorter, Archiv d. Pharmazie **245**, 561 [1907].

2) Kingzett, Pharm. Journ. and Trans. [3] **8**, 205 [1877/78]. — Hartsen, Archiv d. Pharmazie [3] **6**, 299 [1875].

3) Block, Archiv d. Pharmazie **226**, 962 [1888].

4) Joanin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1476 [1899].

5) Vernet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **92**, 360 [1881].

6) Houdas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1463 [1899].

7) Boorsma, Chem. Centralbl. **1899**, II, 991.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Schmelzp. 172°. Löslich in Alkohol, Methylalkohol, wasserhaltigem Aceton und Essigäther, teilweise in Äther, Petroleumäther, CCl_4 und CS_2, noch schwerer in Chloroform, wasserfreiem Aceton und Essigäther. Wasser löst 0,18%. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 entsteht fast momentan eine rotviolette Farbe; außerdem zeigt das Curangin verschiedene andere charakteristische Farbenreaktionen. Gibt mit Phenylhydrazin ein stickstoffhaltiges Produkt von Schmelzp. 163° [1]).

Durch Kochen mit 2 proz. HCl wird das Curangin in Zucker und Curangenin, $C_{30}H_{47}O_7$, gespalten. Der Zucker scheint großenteils aus Rhamnose zu bestehen [2]).

Benzoylderivat: $C_{48}H_{69}O_{20}(C_6H_5CO)_8$ (?). Schmelzp. 128° [1]).

Curangenin.

$C_{30}H_{47}O_7$.

Bildung: Durch Spalten von Curangin mit verdünnter alkoholischer HCl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wird durch Äther in zwei Teile zerlegt, von denen der eine in Äther löslich, der andere unlöslich ist. Beide sind krystallinisch, beide schmelzen bei 132° und verhalten sich sämtlichen Reagenzien gegenüber ganz ähnlich [2]) [3]).

Agree und Syme behaupten, daß das giftige Prinzip in Rhus toxicondendron von glucosidartiger Natur ist, da es bei der Zersetzung mit Säuren Gallussäure, Fisetin und Rhamnose gibt. Zur Isolierung der giftigen Substanz aus den Pflanzen empfehlen sie die folgende Methode: Die Pflanze wird mit Alkohol extrahiert, das alkoholische Extrakt wird abfiltriert und sofort mit Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und in lose gefüllten Soxhletextraktoren mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Extrakte werden mit Wasser versetzt und Schwefelwasserstoff wird eingeleitet. Die ätherische Schicht wird dann vom Wasser getrennt, durch Schütteln mit Wasser gut ausgewaschen und bei niedriger Temperatur zur Trockne verdampft [4]).

Convolvulin.

Mol.-Gewicht 1176.

Zusammensetzung: 55,11% C, 8,16% H, 36,74% O.

$C_{54}H_{96}O_{27}$.

Vorkommen: In den Jalapenknollen von Ipomoea purga Hayne (Convolvulus purga Wender) [5]) und in den Früchten von Pharbitis triloba Meiq. [6]). Es findet sich auch im Jalapenharz [7]).

Darstellung: Die mit Wasser erschöpften gepulverten Knollen werden 3 mal mit Weingeist ausgezogen. Die alkoholischen Lösungen werden konzentriert und das Glucosid durch Wasserzusatz ausgefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, die Lösung zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und mit Tierkohle entfärbt. Zur Entfernung von Fremdkörpern wird das zur Sirupdicke eingeengte Filtrat wiederholt in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt [8]).

Physiologische Eigenschaften: Ist ein Drasticum.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, amorphes Pulver. Schmelzp. 150 bis 155°. Unlöslich in Äther, Petroleumäther und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser. Wenig löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Eisessig und Essigäther. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und reduziert die ammoniakalische Silberlösung schon bei sehr gelindem Erwärmen, die Fehlingsche Lösung erst nach vorhergehendem Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren. Mit konz. Schwefelsäure wird das Convolvulin schön rot gefärbt [9]). Bei der Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden wird das Convolvulin unter Lösung in drei

---

[1]) Boorsma, Chem. Centralbl. **1899**, II, 991.
[2]) Boorsma, Chem. Centralbl. **1899**, II, 1125.
[3]) Boorsma, Chem. Centralbl. **1900**, I, 298.
[4]) Agree und Syme, Amer. Chem. Journ. **36**, 301 [1906].
[5]) Cadet de Gassicourt, Journ. de Pharm. et de Chim. **3**, 495.
[6]) Schütze, Chem. Centralbl. **1887**, 868.
[7]) Stevenson, Pharm. Journ. and Trans. [3] **10**, 644 [1879—80].
[8]) Mayer, Annalen d. Chemie **83**, 121 [1852]; **92**, 125 [1854]; **95**, 161 [1855].
[9]) Hoehnel, Archiv d. Pharmazie **234**, 647 [1896].

Säuren zerlegt: Methyläthylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$, Purginsäure, $C_{25}H_{46}O_{12}$, Convolvulinsäure, $C_{45}H_{80}O_{28}$ und Zucker[1])[2]). Nach Kromer[3]) ist Purginsäure ein Gemenge von α-Methyl-β-Oxybuttersäure und dessen Anhydrid. Convolvulin wird auch durch Mineralsäuren gespalten[4]). Der Zucker besteht aus Rhamnose[5]), Glucose, Rhodeose und Isorhodeose[6]).

Derivate: Tribromconvolvulin $C_{54}H_{93}Br_3O_{27}$. Durch Bromieren des Convolvulins in kalter Essigsäure. Weißes, amorphes Pulver; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Petroleumäther und Wasser.

Tribenzoylconvolvulin $C_{54}H_{93}(COC_6H_5)_3O_{27}$. Weißes Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Schmelzp. 125—131°.

Nonacetylconvolvulin $C_{54}H_{87}(COCH_3)_9O_{27}$. Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser und Petroleumäther, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigäther. Schmelzp. 112—115°[1]).

Convolvulinsäure.

Darstellung: Wird neben Purginsäure aus Convolvulin erhalten und kann von ihr auf Grund ihrer Unlöslichkeit in Äther getrennt werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schneeweißes, wenig hygroskopisches Pulver von schwach saurer Reaktion. Schmelzp. 150—155°. Leicht löslich in Wasser, Eisessig und 90proz. Alkohol, unlöslich in Äther, Petroleumäther, Benzol, Chloroform und Essigäther. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. $[\alpha]_D^{13} = -34° 68'$. Die Salze sind in Wasser und 90proz. Alkohol löslich, ausgenommen das basische Pb-Salz. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird die Convolvulinsäure in Glucose und Convolvulinolsäure gespalten:

$$C_{45}H_{80}O_{28} + 5\,H_2O = 5\,C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{30}O_3\,.$$

Nach Taverne ist Convolvulinolsäure identisch mit Oxypentadecylsäure[7]). Convolvulinsäure läßt sich weder esterifizieren noch bromieren.

Derivate: **Ba-Salz** $(C_{45}H_{79}O_{28})_2Ba + 2\,H_2O$. Weißes Pulver.

Ca-Salz $(C_{45}H_{79}O_{28})_2Ca$. Weißes Pulver.

Tetrabenzoylconvolvulinsäure $C_{45}H_{76}O_{28}(COC_6H_5)_4$. Weißes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroleumäther. Schmelzp. 115—118°.

Octacetylconvolvulinsäure $C_{45}H_{72}O_{28}(COCH_3)_8$. Weißes Pulver.

Convallamarin.

Mol.-Gewicht 512.

Zusammensetzung: 53,90% C, 8,59% H, 37,51% O.

$$C_{23}H_{44}O_{12}\,.$$

Vorkommen: In Convallaria majalis[8]).

Darstellung: Die während der Blüte oder nach dem Verblühen mit den Wurzeln gesammelten Pflanzen werden zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol (zur Gewinnung des Convallarins) ausgekocht. Aus dem wässerigen Auszug wird das Convallamarin mit Gerbsäure ausgefällt, nachdem vorher harzige Körper usw. durch Fällen mit Bleiessig entfernt sind. Der Gerbsäureniederschlag ist alsdann zu sammeln und nach dem Auswaschen mit Alkohol auszuziehen. Die alkoholische Lösung wird mit Bleihydroxyd digeriert, das Filtrat, nachdem das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt ist, verdunstet. Durch Wiederholung der Fällung mit Gerbsäure wird das Rohprodukt weiter gereinigt[9]).

---

[1]) Hoehnel, Archiv d. Pharmazie **234**, 647 [1896].

[2]) Kayser, Annalen d. Chemie **51**, 81 [1844]. — Taverne, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **13**, 187 [1894]. — Kromer, Chem. Centralbl. **1893**, I, 310.

[3]) Kromer, Archiv d. Pharmazie **239**, 391 [1901].

[4]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **30**, 20 [1905].

[5]) Votoček, Privatmitteilung.

[6]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **24**, 248 [1900]; **25**, 297 [1901]; **27**, 15 [1902]; **28**, 209 [1904].

[7]) Taverne, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **13**, 187 [1894].

[8]) Walz, Jahresberichte d. Chemie **1858**, 518.

[9]) Tanret, Jahresberichte d. Chemie **1882**, 1130.

Physiologische Eigenschaften: Sehr energisch wirkendes Herzgift[1]). In den vorderen Lymphsack der Mundhöhle eines Frosches von 40 g gebracht, ruft schon 0,00016 g systolischen Herzstillstand hervor[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, wenig in Äther, unlöslich in Chloroform und Amylalkohol. Linksdrehend; in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -55°$[3]). Konz. Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe, und es erfolgt allmählich unter Wasseranziehung aus der Luft resp. nach vorsichtigem Zusatz von Wasser dunkelrosa, dann violette Färbung. Konz. HCl löst in der Kälte mit rotgelber, beim Erwärmen mit granatroter Farbe[4]).

Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 wird Convallamarin in Convallamaritin und Zucker gespalten. Der Zucker besteht nach Votoček und Vondráček aus Glucose, Galaktose und einer Methylpentose[5]). Es wird durch die Enzyme von Aspergillus niger nicht gespalten[6]).

Derivate: Convallamaritin $C_{20}H_{36}O_8$. Scheidet sich anfangs als krystallinische Flimmern aus, die aber beim Trocknen harzartig zusammenballen.

Convallarin.

Mol.-Gewicht 646.

Zusammensetzung: 63,17% C, 9,60% H, 27,23% O.

$$C_{34}H_{62}O_{11}.$$

Vorkommen: In Convallaria majalis[7]).

Darstellung: Die alkoholische Flüssigkeit (siehe bei Convallamarin) wird mit Bleiessig behandelt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach Konzentration zur Krystallisation gestellt.

Physiologische Eigenschaften: Wirkt bei Tieren abführend.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rechtwinklige Säulen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. Bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und Convallaretin. Nach Votoček und Vondráček scheint es dieselben Zuckerkomponenten zu erhalten wie Convallamarin.

Derivate: Convallaretin $C_{14}H_{26}O_3$. Durch Hydrolyse von Convallarin mit verdünnten Säuren. Löslich in Äther.

In den Samen von Pharbitis Nil L. hat Kromer[8]) ein Glucosid gefunden, das gleiche prozentische Zusammensetzung wie das Convolvulin hat, aber mit diesem nicht identisch ist. Alkalihydrate zerlegen das Glucosid in eine mit Convolvulinsäure isomere Glucosidsäure, eine Tetroxydecylsäure und in zwei Fettsäuren, vermutlich Methyläthylessigsäure und Tiglinsäure.

Jalapin (Scammonin).

Mol.-Gewicht 1046 (Kromer).

Zusammensetzung: 56,22% C, 8,60% H, 35,18% O (Kromer).

$$C_{34}H_{56}O_{16}.$$

$$C_{49}H_{90}O_{23} = C_{34}H_{63}(C_5H_9O)_3O_{20}. \quad \text{(Kromer.)}$$

Vorkommen: In den Wurzeln von Convolvulus Scammonia L.[9]), Jalapa orizabensis[10]) und wahrscheinlich auch in Ipomoea simulans[11]). Jalapin kommt in der Droge „Stipites Jalapae" vor.

---

1) Leubuscher, Chem. Centralbl. **1884**, 492.
2) Famulener u. Lyons, Chem. Centralbl. **1903**, I, 415.
3) Tanret, Jahresberichte d. Chemie **1882**, 1130.
4) Dragendorff, Archiv d. Pharmazie **234**, 67 [1896].
5) Votoček u. Vondráček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4372 [1904]; Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **30**, 118 [1905].
6) Bourquelot u. Hérissey, Bull. de la Soc. Mycol. de France **11**, III, 199 [1896].
7) Walz, Jahresberichte d. Chemie **1858**, 518.
8) Kromer, Archiv d. Pharmazie **234**, 459 [1896].
9) Spirgatis, Annalen d. Chemie **116**, 289 [1860].
10) Johnston, Philosophical Transactions Part **2**, 342 [1839].
11) Poleck, Chem. Centralbl. **1892**, II, 786.

Über „Prüfung und Wertbestimmung von Jalapen- und Scammoniumharz" siehe Cowie, The Pharm. Journ. and Trans. [4] **27**, 363 (1908).

Darstellung: Die gepulverten Knollen werden mit 95proz. Alkohol 3 Tage hindurch bei mäßiger Wärme maceriert und aus der konz. Lösung das Glucosid mit Wasser gefällt. Durch Waschen mit Petroleumäther und wiederholte Fällung mit Alkohol kann es weiter gereinigt werden[1]).

Physiologische Eigenschaften: Jalapin hat drastische Wirkungen. Nach Scheuber sind sie wahrscheinlich durch die in der Konstitution des Jalapins vorkommenden esterartigen Bindungen bedingt[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, in dünnen Schichten durchscheinende, amorphe Masse. Schmelzp. 131°. Leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, heißem Eisessig, Äther und Methylalkohol, wenig in Wasser, schwer in Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen sind optisch linksdrehend[3]). Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine schön purpurbis amarantrote Farbe. Durch Alkalien sowie Barytwasser wird das Jalapin schon in der Kälte unter Wasseraufnahme in Jalapinsäure, $C_{34}H_{60}O_{18}$, übergeführt. Das Jalapin ist somit als das Anhydrid der Jalapinsäure zu betrachten:

$$C_{34}H_{56}O_{16} + 2\,H_2O = C_{34}H_{60}O_{18}.$$

Beim Kochen mit Barytwasser erhält man das **jalapinsaure Barium.** Nach Kromer[4]) entsteht durch Verseifen des Jalapins mit Bariumhydrat außer Jalapinsäure zuerst Methylessigsäure und gleichzeitig durch überschüssig angewandtes Hydrat α-Methyl-β-Oxybuttersäure, die durch Erhitzen in Wasser und Tiglinsäure zerfällt. Hiernach bezeichnet Kromer das Jalapin als den Tris-α-Methyläthylessigsäureester der Jalapinsäure und faßt letztere Säure als eine Glykosidojalapinolsäure auf. Durch trockne Destillation von Jalapin entsteht Essigsäure, Tiglinsäure und Palmitinsäure[5]).

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das Jalapin in Zucker und Jalapinolsäure, $C_{16}H_{30}O_3$, gespalten. Der Zucker besteht nach Votoček und Vondráček mindestens aus d-Glucose und Rhodeose[6]). Requier hat eine Methyltetrose gefunden[7]). Nach Kromer soll bei der Spaltung auch eine Valeriansäure entstehen. Durch Oxydation des Jalapins mit Salpetersäure entstehen Ipomsäure, Kohlensäure und Isobuttersäure, dagegen durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat: Oxalsäure, Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure.

Jalapin wird nicht durch das Enzym von Aspergillus niger angegriffen[8]).

Derivate: Pentaacetyljalapin $C_{59}H_{100}O_{28} = C_{34}H_{53}(C_5H_9O)_3(CH_3CO)_5O_{20}$ (Kromer) Durch Erhitzen von Jalapin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf 135°. Gelbe, amorphe Masse. In Löslichkeit und physikalischen Eigenschaften dem Jalapin gleichend[9]).

Jalapinsäure.

$C_{34}H_{60}O_{18}$ ($C_{34}H_{66}O_{20}$ Kromer).

Bildung: Durch Erwärmen von Jalapin mit Barytwasser[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche, amorphe Masse. Sintert bei 155—165°. Schmelzp. 208°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Petroleumäther. Linksdrehend[11]). Nach Kromer ist Jalapin Glucosidojalapinolsäure[9]). Wird nur durch Bleiessig gefällt. Es wird durch heiße, verdünnte Säuren in Zucker und Jalapinolsäure gespalten. Nach Kromer auch in Valeriansäure. Gegen Oxydationsmittel verhält es sich ähnlich wie Jalapin. Jalapinsäure gibt mit Barytwasser Verbindungen von noch nicht endgültig erforschter Natur. Nach Mayer[10]), Spirgatis[10])[12]) und Kromer[13])

---

1) Mayer, Annalen d. Chemie **95**, 129 [1855].
2) Scheuber, Diss. Jurjew 1894.
3) Kromer, Chem. Centralbl. **1895**, II, 228, 449, 495, 790.
4) Kromer, Archiv d. Pharmazie **239**, 373 [1901].
5) Klimenko u. Bandalin, Chem. Centralbl. **1893**, II, 483.
6) Votoček u. Vondráček, Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **30**, 117 [1905].
7) Requier, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **20**, 148, 213 [1904].
8) Bourquelot u. Hérissey, Bull. de la Soc. Mycol. de France **11**, 199 [1896].
9) Kromer, Archiv d. Pharmazie **239**, 373, 384 [1901].
10) Mayer, Annalen d. Chemie **95**, 129 [1855]. — Spirgatis, Annalen d. Chemie **116**, 289 [1860].
11) Kromer, Chem. Centralbl. **1895**, II, 228, 449, 495, 790.
12) Spirgatis, Archiv d. Pharmazie **232**, 241, 482 [1894].
13) Kromer, Chem. Centralbl. **1893**, I, 310.

enthält die Säure 21,5—21,7% Baryt, und die Säure wäre demnach einbasisch, während Poleck[1]) nur eine Verbindung mit 26,5—26,7% Barium erhalten konnte, welches auf eine zweibasische Säure hinweisen würde.

Derivat: **Dekacetyljalapinsäure** $C_{54}H_{86}O_{30} = C_{34}H_{56}(CH_3CO)_{10}O_{20}$ (Kromer). Durch Erhitzen von Jalapinsäure mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf 135°. Hellgelbe, amorphe Masse. Unlöslich in Wasser[2]).

Jalapinolsäure.

$C_{16}H_{30}O_3$.

Bildung: Bei Behandlung von Jalapin oder Jalapinsäure mit verdünnten Mineralsäuren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße Krystallnadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind. Schmelzp. 63—64°. Einbasisch[3]). Nach Kromer[4]), der ihr die Formel $C_{16}H_{32}O_3$ beilegt, schmilzt sie bei 67—68° und muß als eine Oxyhexadecylsäure von folgender Konstitution

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} CHCH(OH)(CH_2)_{10}CO_2H$$

aufgefaßt werden. Von Jodwasserstoff wird sie zu einer Hexadecylsäure, $C_{16}H_{32}O_2$ (Schmelzpunkt 65—66°), reduziert, welche mit den bekannten Säuren dieser Zusammensetzung isomer ist. Sie gibt ein Silbersalz von folgender Zusammensetzung: $C_{16}H_{31}AgO_2$. Nach Poleck entsteht bei der Oxydation der Jalapinolsäure mit Kaliumpermanganat nur Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure[3]). Kromer[4]) erhielt aber durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Methylessigsäure, Sebacinsäure und eine mit letzterer vielleicht isomere zweibasische Säure, welche bei 89—91° schmilzt. Durch Einwirkung von HBr unter Kühlung entsteht eine Bromverbindung vom Schmelzp. ca. 10°.

Derivate: $C_{16}H_{31}AgO_3$[4]); $C_{16}H_{29}AgO_3$[3])[5]).

$H_4N \cdot C_{16}H_{29}O_3 + C_{16}H_{30}O_3$. Mikroskopische Nadeln[6]).

$Na \cdot C_{16}H_{29}O_3$ (bei 100°). Feine Nadeln[5]).

$Ba \cdot (C_{16}H_{29}O_3)_2$ (bei 120°). Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol[3]).

$Pb \cdot (C_{16}H_{29}O_3)_2$. Amorpher Niederschlag.

$Cu \cdot (C_{16}H_{29}O_3)_2$ (bei 100°). Amorpher, grünlicher Niederschlag[5]).

$2\,Cu \cdot (C_{16}H_{29}O_3)_2Cu(OH)_2$ (bei 100°). Amorph, dunkelblaugrün[6]).

Jalapinolsäuremethylester $C_{15}H_{30}OHCO_2CH_3$. Glänzende, farblose Blättchen. Schmelzp. 50—51°[4]).

Jalapinolsäureäthylester $C_{15}H_{30}OHCO_2C_2H_5$. Derbe, nadelförmige, zentimeterlange Gebilde. Schmelzp. 47—48°[4]).

Acetylverbindung des Jalapinolsäureäthylesters $C_{15}H_{30}O(CH_3CO)CO_2C_2H_5$. Entsteht durch Erhitzen des Äthylesters mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 180°. Hellgelbe, ölige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Petroleumäther. $Siedep._{50}$ = 224—225°[4]).

Ipomoein.[7])

Mol.-Gewicht 1644.

Zusammensetzung: 56,94% C, 8,03% H, 35,03% O.

$C_{78}H_{132}O_{36}$.

Vorkommen: In den Wurzeln von Ipomoea panduratus M.

Darstellung: Ebenso wie bei Jalapin durch Alkoholauszüge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver. Schmelzp. 170°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Äther, Petroleumäther, Benzol und Chloro-

[1]) Poleck, Archiv d. Pharmazie **232**, 315 [1894].
[2]) Kromer, Archiv d. Pharmazie **239**, 384 [1901].
[3]) Poleck, Chem. Centralbl. **1892**, II, 786.
[4]) Kromer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 448 [1898].
[5]) Spirgatis, Annalen d. Chemie **116**, 289 [1860].
[6]) Mayer, Annalen d. Chemie **95**, 129 (1855).
[7]) Kromer, Chem. Centralbl. **1893**, I, 427.

form. Mit konz. Schwefelsäure gibt es, wie alle Convolvulaceenglucoside, eine rote Färbung Durch Zusatz von NaOH wird das Glucosid lebhaft rot.

Durch Einwirkung von Bariumhydroxyd geht Ipomoein in eine flüchtige Säure, $C_5H_8O_2$ (wahrscheinlich β-Methylcrotonsäure), und amorphe Ipoeinsäure, $C_{34}H_{62}O_{18}$, über:

$$C_{78}H_{132}O_{36} + Ba(OH)_2 = (C_5H_7O_2)_2Ba + (C_{34}H_{61}O_{18})_2Ba .$$

Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren wird Ipomoein in Ipomeolsäure, Zucker und eine flüchtige Säure $C_5H_8O_2$ (wahrscheinlich β-Methylcrotonsäure) gespalten:

$$C_{78}H_{132}O_{36} + 10\,H_2O = 8\,C_5H_8O_2 + C_{16}H_{32}O_3 + 6\,C_6H_{12}O_6 .$$

Salpetersäure oxydiert Ipomoein zu einer Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, und einer Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$.

Ipoeinsäure.

$C_{34}H_{62}O_{18}$.

Bildung: Durch Behandlung von Ipomoein mit Bariumhydroxyd.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Einbasische Glucosidsäure. Schmelzp. 135—140°, entweicht bei 115°. Hellgelbes, amorphes Pulver. Zersetzt Carbonate. Wird durch Mineralsäuren in Ipomeolsäure und Zucker gespalten.

Ipomeolsäure.

$C_{16}H_{32}O_3$.

Bildung: Entsteht bei der Spaltung von Ipomoein und Ipoeinsäure mit verdünnten Mineralsäuren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Federförmige, konzentrisch gruppierte Nadeln. Schmelzp. 60,6°. Löslich in Alkohol. Einbasisch.

Turpethin.

Mol.-Gewicht 720.

Zusammensetzung: 56,68% C, 7,78% H, 35,54% O.

$C_{34}H_{56}O_{16}$.

Vorkommen: In den Wurzeln von Ipomoea turpethum R. Br.[1]).

Darstellung: Die Wurzeln werden mit kaltem Wasser erschöpft und dann mit Alkohol ausgezogen. Aus dem mit Knochenkohle behandelten alkoholischen Auszug wird das Harz mit Wasser gefällt. Das Harz wird dann mit Äther ausgezogen, wobei zwei andere Glucoside, α- und β-Turpethein, in Lösung gehen, wiederholt in abs. Alkohol gelöst und mit Äther gefällt[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, geruchlose, bräunlichgelbe Masse, die zu einem Pulver zerrieben, einen starken Reiz auf die Schleimhaut der Nase und des Mundes ausübt. Schmelzpunkt 154°, resp. 146,8°. Bei 100° dunkelgelb, bei 120° braun. Unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol und Eisessig. Linksdrehend. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine rote Färbung. Die alkoholische Lösung des Turpethins wird durch Metallsalze nicht gefällt. In Alkalien, kohlensauren Alkalien oder Barytwasser geht das Turpethin in Turpethinsäure über. Hierbei entsteht auch eine gelbe einbasische Säure, $C_{10}H_{18}O_4$, Methylcrotonsäure und geringe Mengen einer anderen Säure (wahrscheinlich Methyläthylessigsäure). Salpetersäure oxydiert das Turpethin zu Oxalsäure, Isobuttersäure und Sebacinsäure; Kaliumpermanganat oxydiert es zu Oxalsäure, Isobuttersäure und Turpetholsäure. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es in Zucker und Turpetholsäure, $C_{16}H_{32}O_4$, gespalten:

$$C_{34}H_{56}O_{16} + 6\,H_2O = C_{16}H_{32}O_4 + 3\,C_6H_{12}O_6$$ [2])[3]).

---

[1]) Spirgatis, Journ. f. prakt. Chemie **92**, 97 [1864].
[2]) Spirgatis, Annalen d. Chemie **139**, 41 [1866].
[3]) Kromer, Chem. Centralbl. **1893**, I, 34, 311; **1895**, II, 495, 790.

Turpethinsäure.

$C_{34}H_{60}O_{18}$.

Bildung: Man erwärmt Turpethin mit Barytwasser und entfernt das gelöste Barytwasser mit Schwefelsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, gelbliche Masse, geruchlos und von säuerlich-bitterlichem Geschmack. Schmelzp. 168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Petroleumäther, Chloroform und Benzol. Reagiert stark sauer. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Die Salze sind amorph und fast alle leicht löslich [1][2].

Derivate: $\mathbf{BaC_{34}H_{58}O_{18}}$ (bei 100°). Gelblich, amorph; löslich in Wasser und Weingeist [1].

$\mathbf{Ba(C_{34}H_{59}O_{18})_2}$ (bei 100°). Gleicht dem zweibasischen Salze [1].

Turpetholsäure.

$C_{16}H_{32}O_4$.

Bildung: Durch Spalten von Turpethin mit verdünnten Mineralsäuren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blendend weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 70,5—71° (87° Spirgatis). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich [1][2].

Derivate: $\mathbf{NaC_{16}H_{31}O_4}$ (bei 100°). Seidenglänzende, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in abs. Alkohol [1].

$\mathbf{Ba(C_{16}H_{31}O_4)_2}$. Mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in heißem, wässerigem Weingeist [1].

$\mathbf{AgC_{16}H_{31}O_4}$. Amorpher, pulveriger Niederschlag [1].

Turpetholsäureäthylester $C_{18}H_{36}O_4 = C_{16}H_{31}O_4C_2H_5$. Durch Stehenlassen einer mit dem gleichen Volumen HCl (spez. Gew. 1,128) vermischten, konz. Lösung von Turpethin in Alkohol. Perlmutterglänzende Blättchen aus wässerigem Alkohol. Schmelzp. 72°. Leicht löslich in Weingeist und Äther.

α- und β-Turpethein.

Vorkommen: In den Wurzeln von Ipomoea turpethum, neben Turpethin.

Darstellung: Der ätherische Auszug (siehe bei Turpethin) enthält zwei Glucoside α- und β-Turpethein. Sie werden dadurch getrennt, daß α-Turpethein in Petroleumäther leicht, aber β-Turpethein schwer löslich ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das α-Turpethein kann durch Barytwasser gelöst werden und liefert bei der Hydrolyse die nicht flüchtige, fette Oxysäure $C_{16}H_{32}O_3$, die isomer bzw. identisch mit Jalapinsäure, Ipomeolsäure und Tampicolsäure ist, ferner eine flüchtige Fettsäure der C_5-Reihe, wahrscheinlich eine Valeriansäure. Als Zucker wurde Rhamnose aufgefunden. Das β-Turpethein liefert bei der Hydrolyse eine nicht flüchtige, höhere Fettsäure und die Zuckerarten Glucose und Rhodeose [3].

Tampicin.

Mol.-Gewicht 686.

Zusammensetzung: 59,48% C, 7,87% H, 32,65% O.

$C_{34}H_{54}O_{14}$.

Vorkommen: In den Wurzeln von Ipomoea stimulans Hanb. [4] (Mexiko.)

Darstellung: Die Wurzeln werden mit Wasser ausgezogen und alsdann mit Alkohol extrahiert. Der mit Tierkohle behandelte alkoholische Auszug wird eingedampft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, farb- und geschmacklose, gelbliche Masse. Schmelzp. 130°. Löslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Konz. Schwefelsäure färbt erst gelb und dann rot. Beim Erhitzen mit starken Säuren wird das Tampicin unter Wasseraufnahme

---

[1] Spirgatis, Annalen d. Chemie **139**, 41 [1866].
[2] Kromer, Chem. Centralbl. **1893**, I, 34, 311; **1895**, II, 495, 790.
[3] Votoček u. Kastner, Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **31**, 307 [1907].
[4] Spirgatis, Zeitschr. f. Chemie **13**, 667 [1870].

in Tampicinsäure übergeführt. Durch verdünnte Säuren wird es in Zucker und Tampicolsäure, $C_{16}H_{32}O_3$, gespalten:

$$C_{34}H_{54}O_{14} + 7\,H_2O = C_{16}H_{32}O_3 + 3\,C_6H_{12}O_6.$$

Das Tampicin ist möglicherweise mit Jalapin identisch.

Tampicinsäure.

$C_{34}H_{60}O_{17}$.

Bildung: Durch Auflösen von Tampicin in heißem Barytwasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Zerlegt Carbonate. Wird durch Bleiessig flockig gefällt; mit Bleizucker entsteht nur eine Trübung.

Tampicolsäure.

$C_{16}H_{32}O_3$.

Bildung: Beim mehrtägigen Digerieren von Tampicin mit Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische, schneeweiße Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. Reagiert deutlich sauer. Nur die Alkalisalze lösen sich in Wasser. Zersetzt kohlensaure Alkalien.

Derivate: $NaC_{16}H_{31}O_3$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen.

Tampicolsäureäthylester $C_{18}H_{36}O_3 = C_{16}H_{31}O_3C_2H_5$. Rhombische Tafeln.

Antiarin.

Mol.-Gewicht: Mit krystallwasserfreier Substanz ist gefunden 517; berechnet 526.

Zusammensetzung: De Vry u. Ludwig fanden 61,23% C u. 8,09% H; Kiliani fand 61,47% C u. 8,05% H; $C_{27}H_{42}O_{10}$ verlangt 61,59% C, 7,98% H u. 30,43% O.

$$C_{27}H_{42}O_{10} + 4\,H_2O.$$

Vorkommen: In dem Milchsaft von Antiaris toxicaria[1]).

Darstellung: Der Milchsaft wird zuerst mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt (zur Entfernung der größten Menge des Harzes und des Antiarols). Die durch fraktionierte Präcipitation mit starkem und zuletzt mit abs. Alkohol gereinigte Flüssigkeit wird verdampft und der Rückstand mäßig mit Wasser verdünnt, worauf, namentlich in der Kälte, die charakteristischen Krystalle des Antiarins rasch sich bilden.

Physiologische Eigenschaften: Über physiologische Wirkungen s. Hedbom[2]) und Straub[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Charakteristische, rautenförmige Blätter, von welchen manchmal 2 Ecken abgestumpft sind. Bei 220° beginnt das Antiarin zu erweichen, bei 225° ist es ganz geschmolzen. Verliert bei 105° das Krystallwasser. Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther. Antiarin enthält keine Methoxylgruppe. Eisenhaltige Schwefelsäure wird durch eine Spur des Glucosids zuerst intensiv goldgelb gefärbt; nach kurzer Zeit schlägt die Farbe in Gelbrot um. — Beim Erhitzen mit verdünnter HCl wird das Antiarin in Antiarigenin $C_{21}H_{30}O_5$ und Antiarose gespalten: $C_{27}H_{42}O_{10} = C_{21}H_{30}O_5 + C_6H_{12}O_5$.

Antiarigenin.

$C_{21}H_{30}O_5$.

Bildung: Durch Hydrolyse von Antiarin mit verdünnter HCl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 180°. Schwer löslich in kaltem 95proz. Alkohol, kaum leichter in heißem. Löslich in Methylalkohol. Eisenhaltige Schwefelsäure löst Antiarigenin unter den gleichen Farbenreaktionen, wie sie beim Antiarin beschrieben sind, nur tritt gleichzeitig eine grüne Fluorescenz auf[4]).

[1]) Pelletier u. Caventou, Annales de Chim. et de Phys. [2] **26**, 44 [1824]. — Mulder, Annalen d. Chemie **28**, 305 [1838]. — De Vry u. Ludwig, Journ. f. prakt. Chemie **103**, 253 [1868].

[2]) Hedbom, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 317 [1901].

[3]) Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 346 [1901].

[4]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **234**, 446 [1896].

Seligmann hat auch aus den Wurzeln von Antiaris toxicaria die wirksame Substanz isoliert. Wegen eines erheblich niedrigeren H-Wertes stimmten die Analysen nicht auf die Kilianische Antiarinformel $C_{27}H_{42}O_{10}$, sondern auf die Formel $C_{21}H_{30}O_8$. Auch in der physiologischen Wirkung unterschied sich der Körper von Kilianis Antiarin, da es keine Krämpfe hervorrief. Die Herzwirkung der beiden Produkte ist die gleiche[1]).

Chinovin.

Mol.-Gewicht 536 oder 694.

Zusammensetzung: 67,16% C, 8,96% H, 23,88% O oder 65,71% C, 8,93% H, 25,36% O.

$C_{30}H_{48}O_8$ [2]) oder $C_{38}H_{62}O_{11}$ [3]).

Chinovin existiert in 2 isomeren Formen, welche als α-Chinovin und β-Chinovin bezeichnet werden. Chemisch verhalten sie sich gleich, ihre physikalischen Eigenschaften zeigen aber wesentliche Unterschiede.

α-Chinovin.

Vorkommen: In der falschen Chinarinde, der China nova s. surinamensis, welche von Ladenbergia oblongifolia Karst. herstammt[4]). Es findet sich auch in den meisten echten Chinarinden[5]) und in der Wurzel von Potentilla tormentilla[6]), ebenso in Cinchona Pahudiana, C. succirubra, C. Calisaya, C. micranta[7]), C. officinalis[7]), China alba Martiny, Cortex Orbaeus, China nova flava, C. de Rio Janeiro[8]), C. rubiginosa und C. regia[9]). Wahrscheinlich auch in China pseudorubra[10]), C. Piton und in der Rinde von Esenbeckia febrifuga[11]).

Darstellung: Man kocht die Rinde von China nova mit Kalkmilch aus und fällt die Lösung mit HCl. Der Niederschlag wird wiederholt in Kalkmilch gelöst, mit HCl gefällt und schließlich durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser rein erhalten[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, lockeres, krystallinisches Pulver von langsam hervortretendem bitterem Geschmack. In kaltem Wasser löst es sich gar nicht, in heißem nur wenig. In verdünntem Alkohol wird es leichter gelöst und fällt bei Wasserzusatz wieder aus. Aus stärkerem Alkohol krystallisiert es in rosettenförmig gruppierten, sehr kleinen Nadeln. Schwer löslich in Benzol, Chloroform und abs. Äther, viel besser in Alkalien, Ammoniak, Kalkmilch und Barytwasser. Es ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = +56° 6'$ [3]) (58° 9' bis 59° 2' [13]). Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert und Hefe ist ohne Einfluß. In konz. Schwefelsäure löst sich das α-Chinovin unter Entwicklung von CO mit orangegelber Farbe. Wird HCl-Gas in die alkoholische Lösung des α-Chinovins geleitet[14]) oder dieselbe mit Na-Amalgam behandelt[15]), so spaltet sich das Glucosid in einen mit der Rhamnose isomeren Zucker, Chinovose[16]), $C_6H_{12}O_5$, und in eine Säure, Chinovasäure $C_{24}H_{38}O_4$. Der Zucker verbindet sich aber bei seinem Entstehen unter dem Einfluß von alkoholischer HCl unmittelbar mit Alkohol zu einem sekundären Glucosid, dem Äthyl-Chinovosid, welches ursprünglich als eine eigene Zuckerart behandelt und mit dem Namen Chinovit bezeichnet wurde.

Derivate: $PbO \cdot C_{30}H_{48}O_8$. Durch Fällung einer alkoholischen Chinovinlösung mit alkoholischem Bleiacetat[17]).

$3\,CuO \cdot 4\,C_{30}H_{48}O_8$. Hellblauer Niederschlag[17]).

[1]) Seligman, Chem. Centralbl. **1903**, I, 782.
[2]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **79**, 145 [1851]: **111**, 182 [1859].
[3]) Liebermann u. Giesel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 926 [1883].
[4]) Pelletier u. Caventou, Journ. de Pharm. et de Chim. **7**, 112 [1821].
[5]) Winckler, Annalen d. Chemie **40**, 323 [1841].
[6]) Rembold, Annalen d. Chemie **145**, 5 [1868].
[7]) De Vrij, Pharm. Journ. and Trans. [3] **4**, 121 [1873]; [3] **4**, 181 [1873].
[8]) Winckler, Buchners Repert. f. Pharm. **75**, 289 [1842].
[9]) Winckler, Annalen d. Chemie **17**, 161 [1836].
[10]) Winckler, Buchners Repert. f. Pharm. [3] **4**, 206 [1850].
[11]) Winckler, Buchners Repert. f. Pharm. **81**, 51 [1843].
[12]) Schnedermann, Annalen d. Chemie **45**, 277 [1843]. — Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **79**, 145 [1851]. — Liebermann u. Giesel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 926 [1883].
[13]) Oudemans, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, 160 [1883].
[14]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **111**, 182 [1859].
[15]) Rochleder, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 537.
[16]) Fischer u. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2415 [1893].
[17]) Schnedermann, Annalen d. Chemie **45**, 277 [1843].

β-Chinovin.

Vorkommen: β-Chinovin kommt nur in den Cuprearinden vor, welche von Remijaarten und von Ladenbergia pedunculata herstammen[1]).

Darstellung: Es wird bei der Darstellung der Alkaloide aus der Rinde erhalten, indem man das Gemisch von Alkaloiden und Glucosid mit HCl trennt. Das rohe β-Chinovin wird dann mit Kalkmilch digeriert, die Lösung mit HCl gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und in der Wärme mit konz. Ammoniak versetzt. Das ausfallende Chinovinammoniak wird abgepreßt, durch Essigsäure zerlegt und das freie β-Chinovin abermals in das Ammoniaksalz übergeführt, welches man wieder mit Essigsäure zerlegt. Man löst nun das Chinovin in Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schuppen aus verdünntem Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung gegen 235°. Unlöslich in abs. Äther und Essigäther. In abs. Alkohol löst sich β-Chinovin sehr leicht auf unter Wärmeentwicklung, scheidet sich aber aus dieser Lösung nach einer Zeit in einer Verbindung mit 5 Mol. Alkohol wieder fast vollständig aus, so daß die Lösung nur noch 2,7% enthält. $[\alpha]_D = +27,9°$ (2,7 proz. absolut alkoholischer Lösung). In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die an der Luft kirschrot wird. Unter dem Einfluß von HCl-Gas verhält es sich fast genau wie das α-Chinovin und gibt dieselben Spaltungsprodukte, anscheinend in nur etwas anderen Mengenverhältnissen[1]).

Derivat: $C_{38}H_{62}O_{11} + 5\,C_2H_6O$. Man verdunstet die Lösung von 1 T. β-Chinovin in 25 T. abs. Alkohol über Schwefelsäure. — Große, glänzende Prismen, die an der Luft äußerst rasch verwittern[1]).

Gentiin.[2])

Zusammensetzung: Eine Analyse ergab 54,20% C und 5,27% H; $C_{25}H_{28}O_{14}$ verlangt 54,34% C, 5,07% H und 40,59% O.

$$C_{25}H_{28}O_{14}.$$

Vorkommen: In der Wurzel von Gentiana lutea.

Darstellung: Die essigätherische Mutterlauge von Gentiopikrin wird eingedampft, mit Wasser versetzt, das ungelöst gebliebene Gentiin auf ein Filter aufgenommen und aus kochendem 60 proz. Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische, etwas gelbliche Nadeln. Schmelzp. 274°. Löst sich bei der Siedehitze in 450 T. Alkohol von 90%, in 350 T. von 80% und in 250 T. von 60%; fast unlöslich in Wasser. Mit Natriumamalgam behandelt wird die Lösung rot, beim Zusatz von $FeCl_3$ grünschwarz gefärbt. Salpetersäure löst das Gentiin mit schön grüner Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glucose, Xylose und Gentienin gespalten:

$$\underset{\text{Gentiin}}{C_{25}H_{28}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Xylose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Gentienin}}{C_{14}H_{10}O_5}.$$

Gentiin ist das einzige bekannte Glucosid, das Xylose enthält.

Spaltungsprodukt: Gentienin $C_{14}H_{10}O_5$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Fängt bei 195° an zu sublimieren und schmilzt bei 225°.

Kaliumatractylat.[3])

Zusammensetzung[4]): Gefunden im Durchschnitt aus sechs Analysen 42,59% C und 6,25% H; aus vier Analysen 7,88% S und aus zwei Analysen 9,31% K; berechnet 42,75% C, 6,17% H, 7,60% S, 9,26% K und 34,20% O.

$$C_{30}H_{52}K_2O_{18}S_2.$$

Vorkommen: In der Wurzel von Atractylis gummifera.

Darstellung: Die getrocknete Wurzel wird mit Wasser extrahiert, die Lösung verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

---

1) Liebermann u. Giesel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 926 [1883].
2) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1073 [1905].
3) Lefranc, Journ. f. prakt. Chemie **107**, 181 [1868]; Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **9**, 81 [1869].
4) Angelico, Gazzetta chimica ital. **36**, II, 636 [1906].

Physiologische Eigenschaften: Zeigt strychninähnliche Erscheinungen auf Warmblüter; ohne Einwirkung auf Frösche. Die geringste letale hypodermische Dosis ist im Durchschnitt 20 cg pro Kilogramm Tier[1]). Das Gift läßt sich im Magen- und Darminhalt der vergifteten Tiere nachweisen, nicht aber in den Organen[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in dünnen Prismen oder Nadeln. Schmeckt bitter und zugleich etwas süßlich. Verliert bei 160° Valeriansäure. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 im Uhrglase färbt sich die Flüssigkeit unter starkem Geruch von Valeriansäure rotbraun und dann violett, verändert die Farbe mit $KMnO_4$-Lösung und scheidet beim Stehen ein Krystallpulver ab, das sich in Alkali farblos löst und sich mit H_2SO_4 wieder violett färbt. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren erfolgt Spaltung in ein Öl H_2SO_4, Valeriansäure und eine Pentose[1]). Kali spaltet unter Bildung von valeriansaurem und β-atractylsaurem Kalium.

Spaltungsprodukte:[3]) **Kalium-β-atractylat** $C_{20}H_{35}K_3S_2O_{16}$ wird von Kaliumhydrat unter Bildung von H_2SO_4 und einem sekundären Glucosid, Atractylin, gespalten, angeblich nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{38}S_2O_{16} = 2\,H_2SO_4 + C_{20}H_{30}O_6 .$$

Atractylin $C_{20}H_{30}O_6$ ist gummiähnlich und süßschmeckend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in einen Zucker und **Atractyligenin.** — Angelico[1]) erhielt bei der Säurespaltung einen sauren Körper, der, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, kolloide Eigenschaften zeigte. Bei der Alkalispaltung wurde ein gelatinöser Körper abgeschieden, der aus Methylalkohol weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 168° gab.

Anhang.

Glycyrrhizin.[4])

Mol.-Gewicht der Glycyrrhizinsäure 896,6.

Zusammensetzung: 58,83% C, 7,28% H, 33,89% O.

Glycyrrhizin ist das Kalium- und Calciumsalz[5]) der Glycyrrhizinsäure, welche Tschirch folgendermaßen formuliert[6]):

```
                    OCHCHOHCHOHCHOCHOHCOOH
       |      H//\  /\\H
C21H39O3COOH
       |      H\\   //H
                    OCHCHOHCHOHCHOCHOHCOOH
```

also $C_{44}H_{64}O_{19}$.

Vorkommen: Dieser Süßstoff, zuerst von Gorup-Besanez zu den Glucosiden gerechnet[7]), kommt in der Süßholzwurzel von Glycyrrhiza glabra vor (einer in Südsibirien, Ungarn und Griechenland heimischen Pflanze, welche zur Darstellung von Lakritzen dient)[8]). Weiter in Polypodium vulgare (nicht sicher nachgewiesen), ferner angeblich in Chrysophyllum glycyphlaeum[9]), Polypodium semipinnatifidum[10]), Abrus precatorius, Astragalus glycyphyllos, Myrrhis odorata, Guilielma specivia. In der Wurzel von Periandra mediterranea und der sog. Monesiarinde von Pradosia lactescens[11]).

Darstellung: Man perkoliert geschnittenes russisches Süßholz, kocht die Perkolate auf, filtriert sie, dampft das Filtrat auf ein Drittel ein und versetzt es nach dem Erkalten

1) Angelico, Chem. Centralbl. **1907**, I, 283.
2) Angelico u. Pitini, Chem. Centralbl. **1907**, II, 562.
3) Lefranc, Journ. f. prakt. Chemie **107**, 181 [1868]; Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **9**, 81 [1869].
4) Tschirch u. Cederberg, Archiv d. Pharmazie **245**, 97 [1907].
5) Sestini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1249 [1878].
6) Tschirch u. Gauchmann, Archiv d. Pharmazie **247**, 121 [1909].
7) Gorup-Besanez, Annalen d. Chemie **118**, 236 [1861].
8) Vogel, Annalen d. Chemie **48**, 347 [1843].
9) Derosne, Journ. Pharm. [2] **27**, 25.
10) Guignet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 151 [1885].
11) Tschirch u. Gauchmann, Archiv d. Pharmazie **246**, 558 [1908].

vorsichtig nur so lange mit H_2SO_4, als noch ein flockiger Niederschlag entsteht. Letzteren wäscht man durch Kneten sehr sorgfältig mit Wasser aus, preßt ihn ab, löst ihn in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol, filtriert die Lösung und versetzt sie noch mit dem doppelten Volumen Alkohol. Hierdurch wird eine braungraue, N-haltige Masse in reichlicher Menge gefällt, welche man abfiltriert. Das Filtrat dampft man zur Trockne ein, löst den Rückstand wieder in Alkohol, versetzt die Lösung mit Äther, wodurch eine geringe Menge einer dunklen, außerordentlich bitter und kratzend schmeckenden Masse gefällt wird, filtriert und bringt das Filtrat zur Trockne, wobei man die gereinigte Glycyrrhizinsäure erhält[1][2].

Die so gewonnene rohe Glycyrrhizinsäure ist ein gelbes, stark süßes Pulver, verhältnismäßig leicht löslich im verdünnten Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, wasserhaltigen Aceton; schwerer löslich in abs. Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. In heißem Wasser leicht löslich; die wässerige Lösung wird beim Erkalten gallertartig[1].

Diese Substanz ist jedoch nicht N-frei. Zur weiteren Reinigung versetzt man die konzentrierte, alkoholische Lösung so lange mit alkoholischer Kalilauge, bis letztere in geringem Überschuß vorhanden ist, und krystallisiert das sich als graugelbliche, körnige Masse abscheidende tertiäre Kaliumsalz zunächst aus Eisessig, später aus Alkohol um. Durch Umsetzen dieses Kaliumsalzes in verdünnter, alkoholischer Lösung mit Bleiessig und Zersetzung der Bleiverbindung mit H_2S erhält man die freie Glycyrrhizinsäure $C_{44}H_{64}O_{19}$ in reiner Form.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Schuppen aus Eisessig, Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 205° nach vorhergehendem Sintern bei 107°; schmeckt sehr süß[2].

Die reine Glycyrrhizinsäure ist N-frei. Sie ist eine dreibasische Säure, die sich glatt titrieren läßt. Optisch inaktiv, reduziert nicht Fehlingsche Lösung, auch nicht ammoniakalische Silberlösung. Bei der Kalischmelze entsteht Essigsäure, Oxalsäure und eine eigentümlich riechende, in Äther leicht lösliche Säure[1].

Die primären Salze der Glycyrrhizinsäure krystallisieren gut, nicht aber die tertiären; die Lösungen der Alkalisalze werden durch Bleiacetat gefällt[1]. Das Ammoniumsalz $C_{44}H_{63}O_{19}NH_4$ besteht aus farblosen Blättchen (aus Eisessig); von stark süßem Geschmack[1]. Habermann und andere Forscher haben (fälschlich) das Glycyrrhizin als das Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure angesehen[3].

Durch 5stündiges Kochen des Kaliumsalzes der Glycyrrhizinsäure mit 3% H_2SO_4 wird die Glycyrrhizinsäure in 1 Mol. Glycyrrhetinsäure und 2 Mol. Glucuronsäure gespalten[1][2].

Die Glycyrrhetinsäure[2] $C_{32}H_{48}O_7C_{31}H_{45}O_3\begin{cases}OH\\COOH\\OH\end{cases}$ besteht aus farblosen Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 210°. Leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther; geschmacklos. Gibt ein Diacetylderivat[4] und bei der Oxydation Phthalsäure; sie enthält wahrscheinlich einen Naphthalinkern (s. oben).

Die Glycyrrhizinsäure bildet beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat ein **Hexaacetylderivat** $C_{44}H_{58}O_{19}(COCH_3)_6$. Weißes, beim Reiben elektrisch werdendes Pulver[4]. Schmelzp. 210°.

Stickstoffhaltige Glucoside.

Amygdalin.

Mol.-Gewicht 457 (ohne Krystallwasser).
Zusammensetzung: 52,52% C, 5,90% H, 3,07% N, 38,51% O.

$$C_{20}H_{27}NO_{11}(+ 3\,H_2O)\,.$$

```
       H      O — C12H21O10
              /
    H//\  — CH
     |  ||    \
    H \\/ H    CN
       H
```

[1]) Tschirch u. Cederberg, Archiv d. Pharmazie **245**, 97 [1907].
[2]) Tschirch u. Gauchmann, Archiv d. Pharmazie **246**, 545 [1908].
[3]) Habermann, Annalen d. Chemie **197**, 105 [1878].
[4]) Tschirch u. Gauchmann, Archiv d. Pharmazie **247**, 121 [1909].

Nach Auld[1]) ist die Konfigurationsformel des Amygdalins:

```
             ---O
     H  OH H      OH          H   H  OH H   H
     |  |  |      |           |   |  |  |   |
     C  C  C—C—C—CH2—O—C—C—C—C—C—CH2·OH
     |  |  |  |  |                |  |      |
     O  H  OH H  H               OH H      OH
     |
CN—CH—C6H5                   -----O--
          β                                   α
```

Vorkommen: Dieses von Robiquet und Boutron-Chalard[2]) entdeckte Glucosid kommt in den bitteren Mandeln, den Samenkernen von Primus amygdalus var. Amare vor. Weiter in den Blättern, Blüten und der Rinde von Prunus padus[3]), in den Samen der meisten Prunusarten, Persica vulgaris, Amygdalus nana, Pyrus malus, Sorbus aria, Sorbus aucuparia u. a.[4]). In den Samen der reifen Früchte von Eriobotrya japonica[5]) und in Gymnema und Pygiumarten[6]).

Die Kirschenkerne enthalten 0,82%, die Pflaumenkerne 0,96%, die Äpfelkerne 0,6%, die Pfirsichkerne 2,35% Amygdalin[7]).

Darstellung: Die von fettem Öl durch wiederholtes Pressen möglichst befreiten bitteren Mandeln werden zweimal mit dem doppelten Gewicht 95 proz. Alkohol ausgekocht, worauf die Hauptmenge des Alkohols nach dem Filtrieren abdestilliert wird. Durch Mischen mit dem halben Volumen Äther wird das Amygdalin krystallinisch abgeschieden und aus kochendem Wasser umkrystallisiert[8]).

Liebig und Wöhler[8]) empfehlen, den alkoholischen Auszug der bitteren Mandeln abzudestillieren und den Rückstand mit Wasser und Hefe zu versetzen. Der in Lösung gegangene Zucker wird dadurch entfernt. Man filtriert, verdunstet zu Sirupskonsistenz und gibt Alkohol hinzu, wodurch Amygdalin niederfällt, das man nur aus Alkohol umzukrystallisieren braucht. Ausbeute $2^1/_2$% Amygdalin.

Physiologische Eigenschaften: Amygdalin ist nicht giftig. Nach Wöhler und Frerichs[9]) erkrankten Hunde vorübergehend erst beim Eingeben von 4—5 g Amygdalin. Wird aber dem Tiere nach dem Amygdalin noch Emulsin eingegeben, so tritt der Tod ein. Nach Moriggia und Ossi[10]) soll Amygdalin, auch bei Abwesenheit von Emulsin, namentlich bei Pflanzenfressern giftig wirken. Nach Gonnermann[11]) wirken Rindsleber, Hasenleber, Trypsin, Tyrosinase und Darminhalt des Kaninchens auf Amygdalin spaltend ein. Ohne Einwirkung ist jedoch die menschliche Darmentlerung. Kobert und Fischer[12]) haben gefunden, daß Auszüge von lebenden ausgewachsenen Kreuzspinnen und jungen Epeiern amygdalinspaltend wirken. Gleichfalls Auszüge von Taranteln, Eiern von Lathrodectes Erebus, Fichtenspinnerpuppen, lebenden Maikäfern, Ameisenpuppen, Asseln und hungernden Askariden. Auch im Blute der Krebse befindet sich ein emulsinhaltiges, langsam wirkendes Enzym.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amygdalin krystallisiert aus Wasser in rhombischen Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser[8]). Die Krystalle geben über Schwefelsäure schon 1 Mol. Krystallwasser ab und werden bei 110—120° wasserfrei, schmelzen dann bei 215°[13]) und erstarren zu einer glasigen Masse, die wieder bei 125—130° schmilzt[14]). Aus 80% Alkohol erhält man das Amygdalin als glänzende Schuppen, die 2 Mol. Krystallwasser

[1]) Auld, Journ. Chem. Soc. **93**, 1276 [1908].
[2]) Robiquet u. Boutron-Chalard, Annales de Chim. et de Phys. [2] **44**, 352 [1829].
[3]) Riegel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 361 [1844].
[4]) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **79**, 79 [1851].
[5]) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 350 [1906]; Archiv d. Pharmazie **245**, 469 [1907].
[6]) Greshoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3548 [1890].
[7]) Lehman, Jahresberichte über d. Fortschritte d. Chemie **1874**, 887.
[8]) Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **22**, 1 [1837]; **24**, 46 [1838].
[9]) Wöhler u. Frerichs, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 337 [1848].
[10]) Moriggia u. Ossi, Jahresberichte d. Chemie **1876**, 845.
[11]) Gonnermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **113**, 168 [1906].
[12]) Kobert u. Fischer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 116 [1903].
[13]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2699 [1899].
[14]) Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 155 [1841].

enthalten. Die wässerige Lösung reagiert neutral und hat einen bitteren Geschmack. Dreht die Polarisationsebene nach links $[\alpha]_D = -41° 36'$ (Auld)[1], $-40° 26'$ (Schiff)[1]. Löslich in 12 T. Wasser bei 12°, in jedem Verhältnisse in siedendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Äther[2]. Amygdalin gibt mit Nesslers Reagens einen gelbroten, schließlich braunroten Niederschlag, der beim Erhitzen seine Farbe kaum verändert[3].

In Berührung mit einer kleinen Menge Emulsin, das in süßen und bitteren Mandeln vorkommt, zerfällt Amygdalin in Benzaldehyd, Blausäure und 2 Mol. Glucose[4]:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_6H_5CHO + HCN\ ^{5)}.$$

Die Natur dieses Zuckers ist nach Auld[6] nicht Maltose, wie man früher behauptet, sondern eine α-β-Diglucose.

Dieselbe Spaltung tritt ein durch Kochen mit verdünnten Säuren und reinem Wasser bei 160°[7]. Wird durch Hefenenzyme[8] in Glucose und Mandelnitrilglucosid gespalten (Fischer)[9]. Hugh Neilson hat die katalytische Wirkung von Platinschwarz auf Amygdalin untersucht[10]. Er fand, daß Amygdalin teilweise gespalten wird.

Mit Kaliumpermanganat entsteht cyansaures und benzoesaures Kalium. Ein Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure wirkt heftig auf Amygdalin ein unter Bildung von CO_2, NH_3, Ameisensäure und Bittermandelöl. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser oder Alkalien in NH_3 und Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13}$. Konz. HCl bewirkt Spaltung in Mandelsäure, Glucose und Ammoniak[11]. Mit Zink und Salzsäure wird Amygdalin in Phenyläthylamin $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ reduziert[12]. Mit PCl_5 erhitzt, wird Benzalchlorid ($C_6H_5CHCl_2$) gebildet, aber kein Benzoylchlorid[13]. Gegen Fehlingsche Lösung und Phenylhydrazin verhält sich das Amygdalin neutral[14]. Emmerling hat Versuche gemacht, das Amygdalin aus Benzaldehyd, Blausäure und Glucose mittels Emulsin aufzubauen, aber sie sind erfolglos geblieben. Dagegen gelang es ihm, durch Einwirken von Hefenmaltase auf konz. Lösungen von Mandelnitrilglykosid und Glucose kleine Mengen Amygdalin zu synthetisieren[15].

Derivate: Mandelnitrilglykosid. Nach E. Fischer[16] besitzt es die Formel

```
     H       CN
  H/ \—CH
  H\ /H   \O—C6H11O5
     H
```

Entsteht, wie oben erwähnt, bei der Spaltung von Amygdalin mit Hefen. Hérissey hat aus jungen Zweigen von Cerasus Padus ein Glucosid isoliert, welches mit dem Mandelnitrilglucosid identisch ist[17]. Findet sich in Prunus serotina Ehrhart[18].

Um Mandelnitrilglucosid zu erhalten, werden 10 g gepulvertes Amygdalin mit 90 ccm einer Lösung übergossen, die aus 1 T. gut gewaschener und getrockneter Brauereihefe durch

[1] Auld, Journ. Chem. Soc. **93**, 1277 [1908]. — Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2701 [1899].
[2] Wittstein, Jahresberichte d. Chemie **1864**, 590.
[3] Rosenthaler, Chem. Centralbl. **1906**, II, 718.
[4] Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 114 [1875].
[5] Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **22**, 1 [1837].
[6] Auld, Journ. Chem. Soc. **93**, 1276 [1908]. — Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **245**, 684 [1907].
[7] Ludwig, Archiv d. Pharmazie **137**, 273 [1855].
[8] Guignard, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1280.
[9] E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2989 [1894].
[10] Hugh Neilson, Amer. Journ. of Physiol. **15**, 148 [1906].
[11] Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 339 [1870].
[12] Fileti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 296 [1879].
[13] Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 339 [1870].
[14] Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **22**, 1 [1837].
[15] O. Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3810 [1901].
[16] E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1509 [1895].
[17] Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. **26**, 194 [1907]; Archiv d. Pharmazie **245**, 641 [1907].
[18] Power u. Moore, Journ. Chem. Soc. **95**, 243 [1909].

20stündige Auslaugung mit 20 T. Wasser bei 35° bereitet ist. Dieses läßt man bei 35° unter häufigem Umschütteln eine Woche lang stehen. Man versetzt mit dem doppelten Volumen Alkohol, erwärmt mit Tierkohle auf 50° und dampft die filtrierte Lösung im Vakuum ein. Der zurückbleibende Sirup wird mit Essigäther extrahiert.

Nach Caldwell und Courtauld entsteht Mandelnitrilglucosid auch bei Hydrolyse von Amygdalin mit HCl bei 60°[1]).

Mandelnitrilglucosid krystallisiert aus Chloroform in feinen Nadeln, die bei 147—149° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich löslich in Essigäther und Chloroform. Die wässerige Lösung ist linksdrehend $[\alpha]_D = -26° 85'$. Schmeckt sehr bitter. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung.

Durch Emulsin wird es in Benzaldehyd, Blausäure und 1 Mol. Glucose (β-Glucose)[2]) gespalten:

$$C_{14}H_{17}O_6N + H_2O = C_6H_5CHO + C_6H_{12}O_6 + HCN.$$

Bei Hydrolyse mit konz. HCl entsteht l-Mandelsäure, zum Unterschied von den Isomeren Prulaurasin und Sambunigrin[3]).

Wird Mandelnitrilglykosid mit schwacher Barytlösung behandelt, so geht es in das isomere Prulaurasin über[4]).

Mit Essigsäureanhydrid gekocht gibt Mandelnitrilglucosid ein Tetraacetylderivat $C_{22}H_{25}O_{10}N$. Orthorhombische Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt 136°[4]).

Heptaacetylamygdalin $H_{20}C_{20}(C_2H_3O)_7NO_{11}$. Entsteht durch Kochen von Amygdalin mit Essigsäureanhydrid[5]). Krystallisiert aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther sind[4]).

Di- und Tribenzoylamygdalin entsteht beim Erwärmen von Amygdalin mit Benzoylchlorid auf 70—80°[6]).

Amygdalinamidoxim entsteht nach Schiff[7]), wenn man äquimolekulare Mengen von Amygdalin, Natriumcarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat in sehr wenig Wasser löst und Alkohol zufügt. Nach 2—3 Tagen scheidet sich Amygdalinamidoxim als weiße Krystallmasse ab. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser. Mit konz. Schwefelsäure keine Färbung (Amygdalin wird tiefrot gefärbt mit konz. Schwefelsäure).

Amygdalinanilid. Erwärmt man Amygdalin mit Anilin bei 160—180°, so wird Amygdalinanilid ($C_{26}H_{32}N_2O_{10}$) gebildet (Schiff). Ist ein durch Äther ausfällbares braunes Pulver. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Zersetzung in Anilin und Amygdalin[5]).

Isoamygdalin.

Schüttelt man Amygdalin mit einer kalten Barytlösung, so bildet sich eine mit Amygdalin isomere Verbindung $C_{20}H_{27}O_{11}N$, die Isoamygdalin[8]) genannt wird. Krystallisiert aus Wasser in weißen Platten oder Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und dieselben bei ca. 100° unter Aufschäumen abgeben. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, weniger löslich in abs. Alkohol, fast unlöslich in Essigester $[\alpha]_D = -47,6°$.

Beim Erwärmen mit Alkalien gibt Isoamygdalin NH_3 und Amygdalinsäure; bei Hydrolyse mit konz. Salzsäure, d-Glucose, NH_3 und Mandelsäure. Diese Mandelsäure ist racemisch, wogegen die aus dem gewöhnlichen Amygdalin durch Hydrolyse zu erhaltende Mandelsäure linksdrehend ist. Emulsin und Maltase wirken auf Amygdalin und Isoamygdalin in gleicher Weise ein. Wenn man Isoamygdalin mit einem in Bierhefe befindlichen Enzym behandelt, wird es in d-Glucose und Prulaurasin gespalten[9]).

Beim Erhitzen auf 230° scheint Amygdalin in Isoamygdalin überzugehen.

---

1) Caldwell u. Courtauld, Journ. Chem. Soc. **91**, 666 [1907].
2) Auld, Journ. Chem. Soc. **93**, 1276 [1908].
3) Bourquelot u. Hérissey, Journ. Pharm. Chim. [6] **26**, 5 [1907].
4) Caldwell u. Courtauld, Journ. Chem. Soc. **91**, 671 [1907].
5) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 337 [1870].
6) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 344 [1870].
7) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2699 [1899].
8) Dakin, Journ. Chem. Soc. **85**, 1512 [1904].
9) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 198 [1907].

Mit Essigsäureanhydrid gekocht, gibt Isoamygdalin ein **Hepta-acetylderivat**[1] $C_{34}H_{41}O_{18}N$. Rosetten von orthorhombischen Nadeln, leicht löslich in Chloroform und Essigester, wenig löslich in kaltem Alkohol. Schmelzp. 167°.

Hébert hat amygdalinartige Verbindungen in Aquilegia vulgaris[2]) und Viscachera Pucara (Rine)[3]) gefunden.

Laurocerasin.

(Amorphes Amygdalin.)

Dieses Glucosid kommt in den Blättern von Prunus Laurocerasus und in der Rinde von Prunus Padus vor[4]). Auch in den Samen von Eriobotrya japonica[5]).

Es wird wie gewöhnliches Amygdalin dargestellt, als eine gummiähnliche, amorphe Masse, die nicht krystallinische Gestalt annimmt.

Gleichwie Amygdalin wird es durch Emulsin gespalten unter Bildung von Benzaldehyd und Blausäure; der Prozeß verläuft jedoch viel langsamer. Liefert mit Baryt Amygdalinsäure[6]) und Ammoniak; im Gegensatz zu Amygdalin werden hierbei jedoch auf je 1 Mol. Ammoniak 2 Mol. Amygdalinsäure gebildet[7]).

Nach Lehman soll es eine Verbindung von einem Äquivalent Amygdalin mit einem Äquivalent Amygdalinsäure sein[7]).

Prulaurasin.

(Ist mit dem Fischerschen Mandelnitrilglucosid und Sambunigrin isomer.)

Mol.-Gewicht 295.

Zusammensetzung: 56,95% C, 5,76% H, 4,75% N, 32,54% O.

$$C_{14}H_{17}NO_6.$$

Vorkommen: In den Blättern von Prunus laurocerasus[8]) und in den Zweigen von Cotoneaster microphylla[9]).

Darstellung: Man taucht 5000 g frische, ganze Kirschlorbeerblätter in Portionen von 300 g je 10 Minuten lang in 15 000 ccm siedenden $CaCO_3$-haltigen Wassers, zerreibt sie darauf, trägt die ganze Menge von neuem in die siedende Flüssigkeit ein, hält diese einige Augenblicke im Kochen, läßt nahezu erkalten, preßt die Flüssigkeit ab, klärt sie mit Eiweiß und filtriert. Das Wasser kann auch durch Alkohol ersetzt werden. Die 7500—8000 ccm Filtrat destilliert man im Vakuum bei niedriger Temperatur auf 1200 ccm ab, versetzt den Rückstand mit dem 4fachen Volumen 85proz. Alkohols, entfernt den entstehenden Niederschlag nach 24stündigem Stehen durch Filtration, dunstet das Filtrat im Vakuum ein, erschöpft den Rückstand 5mal mit je 200 ccm wasserhaltigen Essigesters am Rückflußkühler, entfernt das Lösungsmittel durch Destillation, nimmt den Rückstand in 250 ccm kalten Wassers auf, filtriert und schüttelt die wässerige Lösung zur weiteren Reinigung 4—5mal mit etwa dem doppelten Volumen Äther aus. Man dunstet die wässerige Flüssigkeit in Gegenwart von etwas $CaCO_3$ ein, nimmt den Rückstand mit 250 ccm siedenden, wasserfreien Essigesters auf, dampft die Lösung zur Sirupskonsistenz ein, löst das zurückbleibende Glucosid in einem heißen Gemisch von wasserfreiem Essigester und Toluol oder Chloroform wieder auf und läßt die Lösung nach Zusatz von etwas Äther krystallisieren[10]).

Hérissey hat auch gefunden, daß, wenn man ein in Bierhefe wirksames Enzym auf Isoamygdalin einwirken läßt, dieses in d-Glucose und Prulaurasin gespalten wird[11]).

---

1) Caldwell u. Courtauld, Journ. Chem. Soc. **91**, 671 [1907].
2) Hébert, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 310 [1898].
3) Hébert, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 919 [1906].
4) Winckler, Berzelius Jahresbericht **20**, 428 [1840].
5) Boorsma, Chem. Centralbl. **1905**, II, 978.
6) Simon, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 263 [1839].
7) Lehman, Chem. Centralbl. **1885**, 570.
8) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **23**, 5 [1906]; Archiv d. Pharmazie **245**, 463 [1907].
9) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 537 [1906].
10) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **23**, 5 [1906].
11) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 198 [1907].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, lange, sehr dünne Nadeln von schwach bitterem Geschmack. Schmelzp. 120—122°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester; fast unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung ist linksdrehend $[\alpha]_D = -52° 63'$ (0,2850 g gelöst in 15 ccm Wasser).

Durch Emulsin wird das Prulaurasin in d-Glucose, Benzaldehyd und Cyanwasserstoff hydrolysiert:

$$C_{14}H_{17}O_6N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HCN + C_6H_5CHO$$ [1]).

Bei Hydrolyse mit konz. HCl entsteht racemische Mandelsäure, zum Unterschied von den Isomeren Mandelnitrilglucosid und Sambunigrin[2]).

Derivat: Tetraacetylprulaurasin $C_{22}H_{25}O_{10}N$ entsteht beim Kochen von Prulaurasin mit Essigsäureanhydrid. Orthorhombische Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol. Schmelzp. 120—123°[3]).

Sambunigrin.

Mol.-Gewicht 295.

Zusammensetzung: 56,95% C, 5,76% H, 4,75% N, 32,54% O.

$$C_{14}H_{17}NO_6.$$

Vorkommen: In den Blättern von Sambucus nigra[4]) und in Ribes rubrum[5]).

Darstellung: Man zerreibt 10 kg frischer Blätter des schwarzen Holunders, trägt den Brei in 12 l siedendes mit etwas $CaCO_3$ versetztes destilliertes Wasser ein, preßt ab und konzentriert die Flüssigkeit im Vakuum auf 1 l. Den Rückstand versetzt man mit 4 l 90 proz. Alkohol, filtriert den entstehenden Niederschlag ab, dampft das Filtrat auf 350 ccm ein, setzt von neuem 4 Vol. 95 proz. Alkohol hinzu, filtriert und engt das Filtrat im Vakuum zur Sirupdicke ein. Man zieht das Extrakt mit siedendem wasserhaltigen Essigester aus, engt die ätherischen Auszüge ein, nimmt den Rückstand in 100 ccm Wasser auf, schüttelt mit 40 ccm Äther aus, dampft die wässerige Lösung ein, nimmt den Rückstand mit wasserhaltigem Essigester auf, destilliert das Lösungsmittel ab und überläßt den Rückstand der freiwilligen Krystallisation[6]). Das Glucosid wird aus wasserfreiem Essigester zum erstenmal umkrystallisiert, die Krystalle werden mit Äther gewaschen und danach wieder aus einem siedenden Gemisch von wasserfreiem Essigester und Toluol umkrystallisiert[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sambunigrin krystallisiert in langen, weißen Nadeln, die sich bei 149° zusammenziehen und bei 151—152° schmelzen. Geruchlos, mit einem schwach bitteren Geschmack. Leicht löslich in Wasser (in 3,5 T. bei 20°) und kaltem Alkohol, löslich in Essigäther. Linksdrehend $[\alpha]_D = -76,3°$ bzw. $-75,4°$. Beim Erhitzen auf 100° tritt kein Gewichtsverlust ein. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung.

Durch Emulsin wird Sambunigrin in Glucose, Benzaldehyd und Blausäure hydrolysiert:

$$C_{14}H_{17}NO_6 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_5CHO + HCN.$$

Auch ein Enzym in Aspergillus wirkt in demselben Sinne ein[6]).

Bei Hydrolyse mit konz. HCl entsteht d-Mandelsäure, zum Unterschied von den Isomeren Mandelnitrilglucosid und Prulaurasin[2]).

Sambunigrin ist isomer (wie oben erwähnt) mit dem Mandelnitrilglucosid von E. Fischer[8]) und auch mit dem Glucosid Prulaurasin[9]). Bei Behandlung mit sehr kleinen Mengen Barytlösung ($^1/_{500}$ n) geht Sambunigrin in Prulaurasin über.

Sambunigrin ist wahrscheinlich ein Derivat der d-Phenylglykolsäure, wie das Mandelnitrilglucosid ein Derivat der entsprechenden l-Säure und das Prulaurasin der inaktiven Säure ist[10]).

1) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **23**, 5 [1906].
2) Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 5 [1907].
3) Caldwell u. Courtauld, Journ. Chem. Soc. **91**, 671 [1908].
4) Bourquelot u. Danjou, Archiv d. Pharmazie **245**, 200 [1907].
5) Guignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 448 [1905].
6) Bourquelot u. Danjou, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **22**, 385 [1905].
7) Guignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 16 [1905].
8) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1509 [1895].
9) Bourquelot u. Hérissey, Archiv d. Pharmazie **245**, 480 [1907].
10) Bourquelot u. Hérissey, Bull. de la Soc. Biol. **62**, 828 [1907].

Dhurrin.

Mol.-Gewicht 311 (ohne Krystallwasser).
Zusammensetzung: 54,02% C, 5,46% H, 4,50% N, 36,02% O.

$$C_{14}H_{17}O_7N + H_2O$$ [1].

```
 H    /OC6H11O5
H//\CH   - H2O
      \
OH\  /H  CN
   H
```

Vorkommen: In den jungen Pflanzen von Sorghum vulgare[1]) und in einigen Panicumarten[2]) (Panicum maximum und Panicum muticum).

Darstellung: Die wässerigen Auszüge der jungen Pflanzen werden mit Alkohol und Äther gefällt, wobei sich Dhurrin krystallinisch ausscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wohl ausgebildete Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Von Emulsin wird es in Glucose, Paraoxybenzaldehyd und Blausäure gespalten:

$$C_{14}H_{17}O_7N + H_2O = (OH)C_6H_4CHO + C_6H_{12}O_6 + HCN.$$

Warme Alkalien verseifen das Glucosid zu Ammoniak und Dhurrinsäure

$$(OH)C_6H_4CH(CO_2H)OC_6H_{11}O_5.$$

Linamarin.

(Nach Dunstan und Henry **Phaseolunatin.**)

Mol.-Gewicht 247.
Zusammensetzung: 48,58% C, 6,88% H, 5,67% N, 38,87% O.

$$C_{10}H_{17}O_6N$$ [3]).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O-C_6H_{11}O_5 \\ CN \end{matrix}$$

Vorkommen:[4]) In den Samen der gefärbten Bohnen der wilden Pflanzen von Phaseolus lunatus, deren Giftigkeit darauf beruht; dagegen nicht in den weißen kultivierten[3]). In Linum usitatissimum[4])[5]), Manihot Aipi und Manihot utilissima[5]). Nach van Itallie vermutlich auch in Thalictrum aquilegifolium[6]).

Darstellung: Man extrahiert die feingepulverten Bohnen mit kaltem Methylalkohol, konzentriert bis zur Sirupskonsistenz, kocht mit Wasser aus, entfernt Gummi, Tannin und Extraktivstoffe durch Fällen mit Pb-Acetat, entbleit mit H_2S, dampft ein, läßt mehrere Tage im Exsiccator stehen, preßt auf Ton ab und krystallisiert aus Wasser um[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Phaseolunatin krystallisiert in farblosen Nadeln von bitterem Geschmack. Schmelzp. 141°. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -27,4°$ in Alkohol bei 15°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in wässerigem Alkohol, unlöslich in abs. Alkohol.

Durch ein in Phaseolus lunatus vorkommendes Enzym wird Phaseolunatin in Aceton, Glucose und Blausäure gespalten:

$$C_{10}H_{17}O_6N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + (CH_3)_2CO + HCN$$ [7]).

[1]) Dunstan u. Henry, Chemical News **85**, 301 [1902].
[2]) Brünnich, Journ. Chem. Soc. **83**, 788 [1903].
[3]) Dunstan u. Henry, Proc. Roy. Soc. **72** B, 285 [1903]. — Kohn-Abrest, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 586 [1906]. — Guignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 545 [1906].
[4]) Jorrissen, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. **1907**, 12.
[5]) Dunstan, Henry, Auld, Proc. Roy. Soc. **78** B, 145 [1906].
[6]) Van Itallie, Chem. Centralbl. **1905**, II, 1454.
[7]) Henry u. Dunstan, Annales de Chim. et de Phys. [8] **10**, 118 [1907].

Emulsin ruft keine Spaltung hervor. Dunstan, Henry und Auld[1]) haben ermittelt, daß Phaseolunatin von Emulsin nicht wohl aber von Hefenextrakt gespalten wird. Hiernach wäre es das einzige in der Natur vorkommende bekannte α-Glucosid. Sie haben auch die entstehende Glucose als α-Glucose identifiziert. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure bewirkt dieselbe Spaltung wie die enzymatische.

Warme Alkalien spalten dagegen Phaseolunatin in Ammoniak und Phaseolunatinsäure, $C_{10}H_{18}O_8$, eine amorphe, gummiartige Substanz, die durch verdünnte Schwefelsäure in Glucose und α-Oxyisobuttersäure[2]) hydrolysiert wird.

Das von A. Jorrissen und E. Hairs[3]) entdeckte Glucosid **Linamarin** ist nach Dunstan und Henry identisch mit **Phaseolunatin**[4])[5])[6]).

Im Destillat von Triglochin maritima hat Greshoff[7]) Blausäure neben Aceton gefunden. Er behauptet, daß diese beiden Körper zusammen mit Zucker ein linamarinartiges Glucosid bilden.

Sinigrin.

(Myronsaures Kalium.)

Mol.-Gewicht 397,27 (ohne Krystallwasser).

Zusammensetzung: 30,21% C, 4,03% H, 3,52% N, 16,14% S, 9,85% K, 36,25% O.

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$$ [8]).

$$\begin{array}{l} O-SO_2OK \\ | \\ C-S-C_6H_{11}O_5 + H_2O \\ \| \\ N-C_3H_5 \end{array}$$

Vorkommen: In den Samen des schwarzen Senfes (Brassica nigra)[9]). In kleiner Menge auch in den Samen von Brassica juncea, Brassica napus, Brassica rapa[10]) und in der Wurzel von Cochlearia armoracia[11]).

Darstellung: Die grobgepulverten schwarzen Senfsamen werden mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht 80—90proz. Alkohol 2 mal ausgekocht und abgepreßt, die getrockneten Preßkuchen dann 12 Stunden mit dem 3fachen Gewicht kalten Wassers maceriert und abgepreßt. Der Rückstand wird dann nochmals mit dem 2fachen Gewicht Wassers behandelt. Die vereinigten Auszüge werden mit $BaCO_3$ neutralisiert und im Vakuum zu dünnem Sirup eingedampft; letzterer 2 mal mit 85—90proz. Alkohol behandelt und abfiltriert. Das Filtrat wird wieder eingedampft und der Sirup entweder in flachen Schalen hingestellt, wobei das Sinigrin auskrystallisiert; oder mit 94proz. Alkohol ausgekocht; beim Erkalten krystallisiert fast reines Sinigrin aus[12]).

Physiologische Eigenschaften: Kastle und Mc Caw[13]) haben nachgewiesen, daß Sinigrin (wie oft mit anderen Glucosiden der Fall ist) durch das Blut nicht direkt gespalten werden kann; dagegen wird es bei der Einführung per os assimiliert, was wahrscheinlich auf der Tätigkeit der Leber beruht. Von Extrakten verschiedener Tierorgane bewirkt nur das Leberextrakt eine Spaltung (Ausnahme: das Extrakt der Leber von Fischen). Nach Gonnermann[14]) soll doch Sinigrin durch keine tierischen Fermente gespalten werden. Auch Kobert und

---

[1]) Henry, Dunstan u. Auld, Proc. Roy. Soc. **79**, 315 [1907].

[2]) Dunstan u. Henry, Proc. Roy. Soc. **72**, 285 [1903].

[3]) A. Jorrissen u. E. Hairs, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. **1891**, 529.

[4]) Dunstan u. Henry, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. **1907**, 790.

[5]) A. Jorrissen, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. **1907**, 793.

[6]) A. Gilkinet, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. **1907**, 799.

[7]) Greshoff, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1446.

[8]) Will u. Körner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 376 [1861]. — Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 44 [1897].

[9]) Bussy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 223 [1840]. — Ludwig u. Lange, Zeitschr. f. Pharmazie **3**, 430, 577 [1860].

[10]) Ritthausen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 273 [1881].

[11]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 577 [1897].

[12]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 44 [1897].

[13]) Kastle u. Mc Caw, Amer. Chem. Journ. **32**, 372 [1904].

[14]) Gonnermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **113**, 168 [1906].

Fischer[1]) meinen, daß die enzymatische Zersetzung des Sinigrins den Enzymen des Pflanzenreiches vorbehalten ist. Über das Verhalten der Bakterien zu Sinigrin siehe Alexander Kossowicz: Chemisches Centralblatt **1905**, II, 643.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Wasser in kleinen rhombischen Prismen, aus Alkohol in glänzendweißen, derben Nadeln. Schmelzp. 126—127°. In Wasser leicht löslich zu einer neutral reagierenden, bitter schmeckenden Flüssigkeit; in kaltem Alkohol schwer, in heißem leichter löslich, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol[2]). Die wässerige Lösung linksdrehend $[\alpha]_D = -15° 13'$.

Durch das auch in den schwarzen Senfsamen vorkommende Ferment Myrosin[3]) wird das Sinigrin in d-Glucose[4]), Allylsenföl und Kaliumbisulfat gespalten:

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$$ [5]).

Dabei entsteht auch freier Schwefel, Allylcyanid und Schwefelkohlenstoff, deren Bildung doch als eine sekundäre Wirkung von Wasser auf das gebildete Senföl aufgefaßt werden muß. Durch Emulsin, Hefe oder tierische Fermente wird keine Spaltung hervorgerufen[6]). Durch Salzsäure werden H_2S, NH_3, H_2SO_4 und Glucose gebildet. Kalilauge wirkt ebenfalls zersetzend ein. Durch wenig $Ba(OH)_2$ scheidet sich $Ba(SO_4)_2$ und Senföl ab, durch überschüssiges $Ba(OH)_2$ ebenfalls $Ba(SO_4)_2$, aber kein Senföl, sondern ein leicht zersetzbares Bariumsalz, das in neutraler Lösung, in Glucose und Senföl, in alkalischer Lösung in Glucose, Schwefel, Allylcyanid und andere Körper zerfällt[7]). $BaCl_2$ verursacht keine Fällung; erst bei anhaltendem Kochen findet allmählich die Abscheidung vom Bariumsulfat statt, wobei eine vollständige Zersetzung des Moleküls eintritt[8]).

Überschüssiges Silbernitrat ruft einen voluminösen, weißen, krystallinischen Niederschlag von Senfölsilbersulfat ($C_3H_5NCSAg_2SO_4 + H_2O$) hervor. Die NH_3-Doppelverbindung dieses Salzes bildet schön glänzende weiße Nadeln[7]).

Mit Mercurosalzen gibt das Sinigrin eine Mercuroverbindung; Mercurisalze bewirken dies dagegen nicht.

Bleizucker gibt erst bei Zusatz von Ammoniak einen gelblichweißen Niederschlag, der sich äußerst leicht in Essigsäure auflöst, in Wasser aber unlöslich ist. Er ist ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung bezüglich des Bleigehalts nicht konstant ist[7]).

Zum mikroskopischen Nachweis des Sinigrins extrahiert man die Schnitte eines schwarzen Senfsamens mit Äther, erwärmt sie darauf schwach mit einer frischen Myrosinlösung, um das Glucosid zu spalten und behandelt sie sodann mit einer filtrierten verdünnten alkoholischen Lösung von Alkannin, wodurch das ätherische Öl rot gefärbt wird. Es ergab sich, daß das Ferment und das Glucosid im Samen nicht in ein und derselben Zelle vorkommt[9]).

Sinalbin.

Mol.-Gewicht 734,12 (ohne Krystallwasser).

Zusammensetzung: 49,04% C, 5,72% H, 3,81% N, 8,73% S, 32,70% O.

$$C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5\,H_2O$$ [10])[11]).

$$\begin{array}{l} O - SO_2 - O - C_{16}H_{24}O_5 \\ | \\ C - S - C_6H_{11}O_5 \qquad + 5\,H_2O \\ \| \\ N - CH_2 - C_6H_4OH\ (1,4) \end{array}$$

Vorkommen: In den Samen von Sinapis alba[11]).

---

[1]) Kobert u. Fischer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 166 [1903].
[2]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 44 [1897].
[3]) Bussy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 223 [1840].
[4]) ter Meulen, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **24**, 444 [1905].
[5]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 48 [1897]. — Gadamer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2322 [1897].
[6]) Gonnermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **113**, 168 [1906].
[7]) Will u. Körner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 260 [1863].
[8]) Gadamer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2324 [1897].
[9]) Hartwich u. Vaillemin, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1033.
[10]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 84 [1897].
[11]) Will u. Laubenheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 150 [1879].

Darstellung: Die durch Benzin entfetteten weißen Senfsamen werden mit abs. Alkohol extrahiert, alsdann mit dem doppelten Gewicht 85—90 proz. Alkohol mehrmals ausgekocht und jedesmal scharf abgepreßt. Die Auszüge werden durch Abdestillieren auf ca. die Hälfte eingedampft und heiß filtriert, wonach sich beim Erkalten voluminöse, aus gelblichweißen Nädelchen bestehende Flocken ausscheiden. Durch Lösen im Wasser und Kochen mit Tierkohle werden sie entfärbt; das Filtrat wird mit heißem Alkohol behandelt, wobei beim Erkalten Sinalbin in nadelförmigen Krystallen sich ausscheidet[1])[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Reines Sinalbin krystallisiert mit 5 Mol. Krystallwasser in schwach gelblichweißen, kurzen Nadeln. Lufttrocken besitzt es den Schmelzp. 83—84°, völlig wasserfrei 138,5—140°[3]). Von den 5 Mol. Krystallwasser entweichen 4 ziemlich leicht über Schwefelsäure, das letzte aber erst nach 8 Wochen. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung reagiert neutral und schmeckt stark bitter. Dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links; $[\alpha]_D = -8° 23'$[1]). Durch die geringste Spur Alkali intensiv rot, durch Salpetersäure vorübergehend gelb gefärbt[2]). Reduziert alkalische Kupferlösungen[1]).

Durch Myrosin[4]) wird das Sinalbin in d-Glucose, p-Oxytolylsenföl und Sinapinbisulfat gespalten[1])[2]):

$$C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + H_2O = \underset{\text{d-Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{p-Oxytolylsenföl}}{C_6H_4\begin{cases}(OH)\ 1.\\ CH_2CNS\ 4.\end{cases}} + \underset{\text{Sinapinbisulfat}}{C_{16}H_{24}NO_5HSO_4}$$

Durch Silbernitrat wird in einer Sinalbinlösung ein weißer, unlöslicher Niederschlag erzeugt, der aus Silberverbindungen des Sinapins und des Senföls besteht.

Quecksilbersalze bewirken auf Sinalbinlösungen schwach gelblich gefärbte Niederschläge, wobei in Lösung nur Zucker bleibt. $BaCl_2$ und $Ba(OH)_2$ wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, erst bei längerem Kochen tritt Zersetzung ein, unter Bildung von Bariumsulfat, Sinapinchlorid und Paraoxyphenylessigsäure.

Glucotropäolin.

Mol.-Gewicht 447,27.

Zusammensetzung: 37,56% C, 4,02% H, 3,13% N, 8,75% K, 14,34% S, 32,20% O.

$$C_{14}H_{18}KNS_2O_9.$$

$$\begin{array}{l} O-SO_2OK \\ | \\ C-S-C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ N-CH_2C_6H_5 \end{array}$$

Vorkommen:[5]) In verschiedenen Teilen von Tropaeolum majus und Lepidium sativum.

Darstellung:[5]) Dieses Glucosid ist bis jetzt nicht isoliert worden, doch hat Gadamer eine reine Lösung desselben erhalten. Dabei geht man von den reifen Samen von Tropaeolum majus aus und behandelt sie wie bei der Darstellung von Sinigrin aus schwarzen Senfsamen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durch ein ebenfalls in Tropaeolum majus vorkommendes Ferment wird das Glucosid gespalten unter Abscheidung von Benzylsenföl, Glucose und Kaliumbisulfat.

Wird die wässerige Lösung mit Silbernitrat versetzt, so entsteht ein weißer Niederschlag (Analogie mit Sinigrin) von der Zusammensetzung $C_3H_5CH_2NCSAg_2SO_4$, der, in Ammoniak gelöst, nach kurzer Zeit sich in glänzenden, farblosen Krystallen als eine Ammoniakverbindung $C_6H_5CH_2NCSAg_2SO_4 \cdot 2\,NH_3$ abscheidet. Das hier angedeutete Verhalten zeigt eine vollkommene Analogie mit dem Verhalten der entsprechenden Verbindungen des Sinigrins, was Gadamer veranlaßt hat, die obenerwähnte Formel für Glucotropäolin aufzustellen, obgleich es ihm nicht gelungen ist, das Glucosid zu isolieren. Daß hier auch Kalium anwesend ist, geht aus der Wahrnehmung hervor, daß auf Zusatz von überschüssiger Weinsäure und von Alkohol Abscheidung von Kaliumbitartrat erfolgt.

---

1) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 84 [1897].
2) Will u. Laubenheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 163 [1879].
3) Gadamer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2327 [1897].
4) Bussy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 223 [1840].
5) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **237**, 111 [1899].

Beijerinck[1]) tritt der Annahme Gadamers entgegen, nach welcher das Glucosid der Kapuzinerkresse Benzylsenföl abspalten soll. Aus Versuchen, die Beijerinck anstellte, ergab sich, daß Benzylsenföl das Wachstum von Saccharomyces mycoderma erst in viel größeren Quantitäten aufhebt als das aus Glucotropäolin kommende Senföl. Beijerinck vermutet, daß hier ein Oxybenzylsenföl vorliegt.

Gluconasturtiin.

Mol.-Gewicht 461,27 (ohne Krystallwasser).

Zusammensetzung: 39,02% C, 4,34% H, 3,04% N, 8,48% K, 13,90% S, 31,22% O.

Nach Gadamer[2]), der dieses und andere senfölliefernde Glucoside studiert hat, ist die Formel des Gluconasturtiins: $C_{15}H_{20}KNS_2O_9 + x\,H_2O$.

$$\begin{array}{l} O-SO_2OK \\ | \\ C-S-C_6H_{11}O_5 \quad + x\,H_2O \\ \\ N-CH_2CH_2C_6H_5 \end{array}$$

Vorkommen:[2]) In den Samen von Nasturtium officinale und in Barbaraea praecox.

Darstellung: Die entfetteten Samen werden 4 mal mit Alkohol ausgekocht, dann auch 2 mal mit Wasser, um alles Glucosid auszuziehen. Die Auszüge werden mit Bariumcarbonat neutralisiert, im Vakuum eingedampft und dann 2 mal mit Alkohol ausgekocht. Die erhaltenen Extrakte sind reich an Glucosid, aber enthalten auch Verunreinigungen, die jedoch mit Bleiacetat ausgefällt werden können. Gadamer hat dieses Glucosid nicht krystallisiert erhalten; die Konstitution des Gluconasturtiins konnte aus der Silberverbindung festgestellt werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gluconasturtiin wird gespalten unter Abscheidung von Phenyläthylsenföl und d-Glucose. In der Asche von Nasturtium officinale hat Gadamer auch beträchtliche Mengen von Kaliumsulfat gefunden. Er zog daraus den Schluß, daß Gluconasturtiin analog dem Sinigrin gebaut ist.

Wie Sinigrin gibt auch Gluconasturtiin einen Niederschlag mit überschüssigem Silbernitrat, der in Ammoniak löslich ist. Nach kurzer Zeit fällt jedoch eine Ammoniakverbindung nieder, deren Analyse zur Formel des Glucosids geführt hat.

Cathartinsäure.

Mol.-Gewicht 490.

Zusammensetzung: 73,47% C, 7,35% H, 2,85% N, 16,33% O.

Nach Gensz soll das Glucosid die Zusammensetzung $C_{30}H_{36}NO_5$ haben[3]).

Vorkommen: Nach Dragendorff und Kubly ist Cathartinsäure der wirksame Bestandteil der Sennesblätter[4]). Nach Hooper soll sie auch in der Rinde von Rhamnus Wightii vorkommen[5]).

Darstellung: Die Sennesblätter werden mit heißem Wasser übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Der Auszug wird dann im Vakuum eingedampft und der Rückstand 2 mal mit dem gleichen Vol. 95 proz. Alkohols durchgeschüttelt, die alkoholischen Auszüge werden mit neutralem Bleiacetat gefällt und der Niederschlag gut ausgewaschen, dann in Alkohol suspendiert und mit H_2S zersetzt, ausgeblasen, dann $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erwärmt, filtriert und das PbS nochmals mit Alkohol extrahiert. Die alkoholischen Extrakte werden dann mit Äther gefällt; der Niederschlag wird in Alkohol gelöst und bei 50° eingetrocknet. Man erhält so eine rotbraune, durchscheinende Masse von obenstehender Zusammensetzung (nach Gensz).

Physiologische Eigenschaften: Sowohl Cathartinsäure wie ihre Zersetzungsprodukte wirken purgierend ein, jedoch nur bei innerlicher Anwendung, nicht bei der Injektion in das Blut[6]).

---

[1]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. II. Abt. **5**, 429 [1899].

[2]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **237**, 510 [1899].

[3]) Gensz, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **1893**, 744, nach van Rijn, Glucoside S. 404.

[4]) Dragendorff u. Kubly, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 411.

[5]) Hooper, Jahresberichte f. Chemie **1888**, 2329.

[6]) Stockmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, Ref. 283 [1885].

Nach Gensz wirkt das Präparat in Gaben von 0,1—0,15 g abführend nach ca. 5 Stunden und zwar schmerzlos[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die amorphe, rotbraune Masse, die nach Tschirch[2]) wahrscheinlich nicht völlig rein ist, löst sich in warmen Alkalien, leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in 30—40 proz. Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther.

Durch Säuren wird Cathartinsäure in Zucker und Cathartogeninsäure gespalten. Letztere Säure bildet ein gelbbraunes, in Wasser und Äther lösliches Pulver[2]). Tschirch hat nachgewiesen, daß bei der Hydrolyse eines Auszugs der Sennesblätter ein Körper entsteht, der die Reaktionen der Oxymethylanthrachinone zeigt. Die Cathartinsäure scheint somit den Oxymethylanthrachinonglucosiden anzugehören[2]).

Bankankosin.

Mol.-Gewicht 375.

Zusammensetzung: 51,20% C, 6,66% H, 38,41% O, 3,73% N.

$$C_{16}H_{23}O_8N + H_2O.$$

Vorkommen: In den Samen von Strychnos vacacoua Baillon (Madagaskar)[3]).

Darstellung: Die geschälten, mittelfeinen, pulverisierten Samen werden mittels Äther entfettet, durch 95 proz. siedenden Alkohol erschöpft und der Alkohol im Vakuum in Gegenwart von etwas $CaCO_3$ abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und filtriert, die Saccharose durch Hefe vergärt, nach 24 Stunden von neuem filtriert und das Filtrat zur Sirupskonsistenz eingedampft. Das sich abscheidende Bankankosin wird durch Umkrystallisieren, zum Schluß aus 4 T. siedendem Wasser, gereinigt[4]). Das Bankankosin kann auch durch wiederholtes Auskochen der geschälten, pulverisierten, entfetteten Samen mit der 10fachen Menge Essigester erhalten werden[5]). Hierdurch erhält man das Glucosid gleich in verhältnismäßig sehr reinem Zustande, aber in mangelhafter Ausbeute.

Physiologische Eigenschaften: Das Bankankosin scheint ungiftig zu sein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, farb- und geschmacklose, luftbeständige Krystalle von bitterem Geschmack, die bei 115—120° 4,81% Wasser verlieren. Nach Wyroubow krystallisiert das Bankankosin in hemiedrischen, orthorhombischen Tetraedern: a : b : c = 0,7089 : 1 : 0,9897[5]). Schmelzp. 157°, nach dem Wiedererstarren ca. 200° (unscharf). $[\alpha]_D$ des aus reifen Samen mittels 95 proz. Alkohols isolierten Glucosides = —196,8° (0,508 g gelöst in 15 ccm Wasser)[6]). Wasserfreies Bankankosin löst sich bei 20° in 3164,5 T. Essigester, 55,7 T. 95 proz. Alkohol, 12,4 T. Wasser und 4,08 T. Methylalkohol. Wird in Gegensatz zum Amygdalin und anderen Glucosiden durch $Ba(OH)_2$ nicht racemisiert. Durch verdünnte Mineralsäuren und Emulsin wird das Bankankosin wahrscheinlich in folgendem Sinne gespalten[7])[8]):

$$C_{16}H_{23}O_8N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{13}O_3N.$$

Da der Auszug aus den grünen Samen unter der Einwirkung von Emulsin eine Ablenkung nach rechts um 25° 24′, derjenige aus den reifen Samen nur eine solche von 13° 56′ zeigte, so scheint ein Teil des Bankankosins während der Reife in einen anderen linksdrehenden Körper übergegangen zu sein.

Corynocarpin.

Vorkommen: In geringer Menge in dem Kern des Karakabaumes.

Darstellung: Das wässerige Extrakt wird bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur verdampft und mit Äther extrahiert.

[1]) Gensz, Pharmaz. Post **26**, 281 [1893].
[2]) Tschirch, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **1898**, 189.
[3]) Laurent, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 225 [1907].
[4]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 575 [1907].
[5]) Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 417 [1907].
[6]) Bourquelot u. Hérissey, Archiv d. Pharmazie **247**, 56 [1909].
[7]) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 750 [1908].
[8]) Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **28**, 433 [1908].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln. Schmelzp. 140°. Löslich in heißem Alkohol.

Da dies Glucosid in dem frisch bereiteten Extrakt nicht nachzuweisen ist, und da das Karakin während des Verdampfens verschwindet, so ist das Corynocarpin vermutlich das Produkt einer partiellen Hydrolyse des Karakins[1].

Gynocardin.

Mol.-Gewicht 360.

Zusammensetzung: 43,33% C, 6,11% H, 46,67% O, 3,89% N.

$$C_{13}H_{19}O_9N + 1^1/_2\,H_2O.$$

Vorkommen: In den Samen von Gynocardia odorata R. Br.[2]) und in den Blättern von Pangium edule[3]).

Darstellung: Die Blätter von Pangium edule werden zerschnitten, in siedendes Wasser gebracht und alsdann ausgepreßt. Der ausgepreßte Saft wird eingedampft, und durch Behandlung mit Alkohol und Äther wird das Gynocardin daraus erhalten[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, prismatische Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$, die bei 115° entweichen. Schmelzp. 162—163°. $[\alpha]_D^{21} = +72,5°$ in Wasser. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aceton und Essigester.

Gynocardin wird leicht bei gewöhnlicher Temperatur hydrolysiert durch das in den Samen von Gynocardia und in den Blättern von Pangium befindliche Enzym. Durch Emulsin wird es nur langsam angegriffen; auch durch siedende 5 proz. HCl oder H_2SO_4. Von den Produkten der Hydrolyse:

$$C_{13}H_{19}O_9N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_8O_4 + HCN$$

konnten bisher nur Glucose und HCN isoliert werden[3])[4]). Durch $Ba(OH)_2$ wird Gynocardin leicht hydrolysiert unter Bildung des Ba-Salzes der Gynocardinsäure $(C_{12}H_{19}O_9CO_2)_2Ba$ und H_3N nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{19}O_9N + 2\,H_2O = C_{12}H_{19}O_9COOH + H_3N.$$

Derivate: Heptaacetylgynocardin $C_{13}H_{12}O_9(C_2H_3O)_7N$. Nadeln. Schmelzp. 118 bis 119°. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D = 40,4°$ in Chloroform[3])[4]).

Gynocardinsäure.

Bildung: Durch Hydrolyse von Gynocardin mittels $Ba(OH)_2$.

Eigenschaften: Rechtsdrehender Sirup, der Fehlingsche Lösung nicht reduziert und bei der Hydrolyse nach folgender Gleichung zerfällt:

$$C_{12}H_{19}O_9 \cdot COOH + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_{10}O_6.$$

Es entsteht d-Glucose und eine Säure $C_7H_{10}O_6$. Letztere konnte als Chininsalz isoliert werden. Nadeln vom Schmelzp. 224° unter Zersetzung[3]).

Karakin.

Mol.-Gewicht 486.

Zusammensetzung: 37,04% C, 4,94% H, 49,38% O, 8,64% N.

$$C_{15}H_{24}O_{15}N_3.$$

Vorkommen: In dem Kern der Frucht des Karakabaumes (Corynocarpus laevigata)[5]).

Darstellung: Der alkoholische Extrakt des Kerns wird unter vermindertem Druck destilliert, und der Rückstand wird aus warmem Wasser umkrystallisiert[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in Blättchen. Schmelzp. 122°. Löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

---

1) Easterfield u. Aston, Proc. Chem. Soc. **19**, 191 [1903].
2) Power u. Gornall, Proc. Chem. Soc. **20**, 137 [1904].
3) Power u. Lees, Proc. Chem. Soc. **21**, 88 [1905].
4) de Jong, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **28**, 24 [1909].
5) Skey, Jahresberichte über d. Fortschritte d. Chemie **1873**, 860.
6) Easterfield u. Aston, Proc. Chem. Soc. **19**, 191 [1903].

Pterisamygdalin.

Vorkommen: In jungen Blättern von Pteris aquilana L.

Darstellung: Durch Behandlung des jungen Blattes mit siedendem Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Entwickelt mit Emulsin HCN und unterscheidet sich von Amygdalin durch größere Löslichkeit in Ätheralkohol[1]).

Vicianin.

Vorkommen: In den Samen von Vicia angustifolia Roth. und manchen anderen Viciaarten. Nicht in Vicia nabonensis[2])[3]).

Darstellung: Die pulverisierten Samen werden mit 85—90 proz. Alkohol (12—15 l auf 1 kg Samen) in der Kälte extrahiert, die grüne Lösung im Vakuum bis zur Sirupskonsistenz eingeengt, dann mit Äther geschüttelt, nach 24 Stunden die ätherische Lösung dekantiert und der Rückstand noch 2—3 mal mit Äther gewaschen. Der unlösliche, aus Vicianin bestehende Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Zur Reinigung wird es in der 10—20 fachen Menge lauwarmen Wassers gelöst und die Flüssigkeit mit Bleiacetat und H_2S entfärbt. Die farblose Flüssigkeit wird darauf im Vakuum eingeengt[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, glänzende Nadeln. Sehr löslich in warmem Wasser, wenig aber in kaltem (0,12—0,13 in 100 ccm bei 15—20°). Es ist aber bei 16° in 95 proz. Alkohol[4]) zu 0,109%, bei 18,4° zu 0,115% und bei 19,2° in 80 proz. Alkohol zu 0,659% löslich[5]). Unlöslich in Petroleumäther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Schmilzt gegen 160°. Linksdrehend[4]). Vicianin löst sich in konz. H_2SO_4 mit carminroter Farbe.

Es spaltet sich unter dem Einfluß des in der Vicia angustifolia enthaltenen Enzyms in gleiche Moleküle HCN und Benzaldehyd und liefert bei der Einwirkung von rauchender HCl l-Phenylglucolsäure. Vicianin ist also wie das Amygdalin ein Derivat des l-Phenylglucolsäurenitrils; unterscheidet sich aber von dem letztgenannten Glucosid durch die Natur des in seinem Molekül enthaltenen Zuckers.

Pflanzen, in denen die Anwesenheit von nicht näher untersuchten Glucosiden konstatiert oder wahrscheinlich gemacht ist.

Fam. *Taxaceae.* In den frischen Blättern von Cephalotaxus drupacea, Sieb. und Zucc., C. pedunculata, Sieb. und Zucc., Podocarpus chinensis, Sweet, und Torreya myristica, Hook[6]).

Fam. *Pinaceae.* In den Blättern von Juniperus virginiana L.[6]).

Fam. *Gramineae.* Durch Emulsin spaltbare, HCN liefernde Glucoside sind nachgewiesen in Briza minor L., Catabrosa aquatica L., Lamarckia aurea D. C., Stipa tortilis L., Sorghum nigrum L., Holcus lanatus L., Poa pratensis L. und Festuca Poa Kunth[7]).

Fam. *Liliaceae.* In Colchicum autumnale[6]); saponinhaltige Glucoside sollen vorkommen in Chlorogalum pomeridianum Kunth, Muscaria comosum Mill. und in Trilliumarten[8]).

Fam. *Betulaceae.* In der Rinde von Betula alba[6]).

Fam. *Urticaceae.* Aus dem alkoholischen Auszug der Pilea pumila[9]) ist ein krystallisiertes Glucosid erhalten worden.

Fam. *Phytolaccaceae.* In Phytolacca decandra[10]) ist ein bitterschmeckendes Glucosid, das mit Wasser eine stark schäumende Lösung gibt.

Fam. *Magnoliaceae.* In Magnolia macrophylla und M. glauca kommt ein krystallisierendes, in Äther und Alkohol lösliches Glucosid, Magnolin, vor[11]).

---

1) Greshoff, Chem. Centralbl. **1908**, II, 334.
2) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 832 [1906].
3) Bertrand u. Rivkind, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 970 [1906].
4) Bertrand u. Weisweiller, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 252 [1908].
5) Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 151 [1907].
6) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 165 [1906]; **25**, 16 u. 378 [1907].
7) Couperot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **28**, 542 [1908].
8) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 110.
9) Weiser, Amer. Journ. of Pharmacy **60**, 390 [1888].
10) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 168.
11) J. U. u. C. G. Lloyd, Proc. Amer. Pharm. Assoc. **35**, 148 [1887].

Fam. *Anonaceae.* In Bocagea Dalfellii[1]).

Fam. *Cruciferae.* In Capsella Bursa pastoris[2]) und Cochlearia officinalis[3]).

Fam. *Saxifragaceae.* Dichroa febrifuga Lour. liefert Dichroin[4]).

Fam. *Leguminosae.* Das saponinartige Musennin aus Albizziaarten, Sicopirin und Archornin in Borodichia major und B. virgiloides, ein giftiges Saponin aus Millettia atropurpurea Benth., ein giftiges Glucosid in den Samen von Entada scandens[5]).

Fam. *Linaceae.* In Linum catharticum[6]) ist ein glucosidischer Körper, der in Glucose und Linin hydrolysierbar ist.

Fam. *Rutaceae.* In Empleurum serrulatum und Xanthoxylon caribaeum[7]).

Fam. *Euphorbiaceae.* Die Samen von Mallotus philippinensis[8]) Müll. Arg. sollen ein giftiges, bitterschmeckendes, in Wasser, Alkohol und Chloroform lösliches Glucosid enthalten.

Fam. *Malvaceae.* In den Samen von Hibiscus esculentus L.[9]).

Fam. *Myrtaceae.* In der Wurzelrinde von Barringtonia insignis Miq., in den Samen und der Rinde von Barringtonia Vriesei und in Baeckea frutescens[10]).

Fam. *Loganiaceae.* In den Samen von Strychnos Ignatii Berg.[11]) und S. potatorum L.[9]).

Fam. *Gentianaceae.* In Sabbatia Elliotti[12]) kommt Sabbatin vor.

Fam. *Apocynaceae.* In Allamanda cathartica L., Willughbeia firma Bl., W. javanica Bl., Pottsia cantoniensis H. und A., Aganosma caryophyllata G. Don., Beaumontia multiflora T. und B., Kickxia arborea Bl. Tabernanthe Iboga Baill.[13]).

Fam. *Asclepiadaceae.* In Cosmostigma racemosum Wight ist ein glucosidisches Harz, in Daemia extensa R. Br. ein bitterschmeckendes Glucosid; Glucoside sind auch in Dregia volubilis, Tylophora tenerrima Wight und Wattakaka viridiflora Hssk.[14]).

Fam. *Convolvulaceae.* Merremia vitifolia[15]) enthält ein Glucosid, das durch Enzymwirkung Blausäure und Benzaldehyd abspaltet.

Fam. *Hydrophyllaceae.* In Eriodictyon glutinosum Benth.[16]).

Fam. *Boragineae.* In Ehretia tenuifolia, Cordia bantamensis Bl. und C. grandis Roxb. kommen Glucoside vor, welche färbende Spaltungsprodukte geben[16]).

Fam. *Verbenaceae.* In Lippia scaberrima Sonder[17]), Lantana hispida Kth., Stachytarpheta indica Vahl, Duranta Ellisa L., Premna pubescens Miq., P. sambucina Wall., P. foetida Reinwdt., Gmelina asiatica L., Verbena urticifolia L., und verschiedenen Vitexarten[18]).

Fam. *Labiatae.* In Scutellaria laterifolia, Lycopus virginicus L., Orthosiphon stamineus Benth. (Orthosiphonin)[19]) und Lamium album[20]).

Fam. *Scrophulariaceae.* In Veronica virginica[21]) (Leptandrin), Picrorhiza kurrooa Benth. (Picrorhizin)[21]) und Verbascum Thapsus[22]).

Fam. *Bignoniaceae.* In der Rinde von Catalpa bignonioides und in den Blättern von Parmentiera cerifera Seem.[23]).

Fam. *Orobanchaceae.* In Epiphegus virginiana Nutt.[23]).

---

1) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 181.
2) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 182.
3) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **237**, 92 [1899].
4) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 212.
5) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 239.
6) Hills u. Wynne, Journ. Chem. Soc. **87**, 327 [1905].
7) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 483.
8) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 276.
9) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 165 [1906].
10) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 477.
11) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 165 [1906]; **25**, 16 u. 378 [1907].
12) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 360.
13) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 364.
14) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 381.
15) Weehuizen, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1132.
16) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 403.
17) Power u. Tutin, Archiv d. Pharmazie **245**, 349 [1904].
18) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 404.
19) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 406.
20) Piault, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **29**. 236 [1909].
21) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 411.
22) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 165 [1906].
23) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 428.

Fam. *Rubiaceae.* In den Blättern von Eriostoma albicaulis Boiv. und Exostemma longiflorum[1]).

Fam. *Caprifoliaceae.* In den Blättern von Viburnum sambucinum Reinw. var. subserratum kommt ein in Äther lösliches, durch Bleiacetat sowie durch Tannin fällbares Glucosid vor. Glucoside sind auch nachgewiesen in Viburnum Tinus L., Viburnum Lantana L., Lonicera Periclymenum L., Symphoricarpos racemosa L., Diervilla japonica L., Sambucus Ebulus L., S. racemosa L.[2]), S. pyramidalis und S. laciniata Müll.[3]).

Fam. *Valerianaceae.* In Valeriana officinalis L.[4]).

Fam. *Dipsacaceae.* In Dipsacus pilosus L.[4]).

Fam. *Cucurbitaceae.* In Megarrhiza californica Torrey[5]).

Fam. *Compositae.* In Lappa tomentosa ist ein krystallisiertes, bitter schmeckendes Glucosid, in der Wurzel von Taraxacum officinale (Taraxacin), in den Samen von Xanthium strumarium L., in der Frucht von Arctium tomentosum Schrank., in Chrysanthemum Tanacetum, Eupatorium laeve D. C. und in den Blättern von Adenostemma ovatum Mig.[5]); durch Emulsin spaltbare, HCN liefernde Glucoside sind nachgewiesen in Aplotaxis candicans D. C., Centaurea montana L., C. solstitialis L., Pyrethrum caucasicum Wild., Dimorphoteca pluvialis Moench. und Circium arvense Lmk.[6]).

[1]) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 429.
[2]) Danjou, Application des Proc. biochim. Thèse. Paris 1906.
[3]) Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 16 u. 378 [1907].
[4]) Harlay, Le saccharos dans les organes végétaux souterrains. Thèse. Paris 1905.
[5]) Van Rijn, Glucoside. Berlin 1900. S. 466.
[6]) Couperot, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **28**, 542 [1908].

Register.[1]

[1] Die Derivate der einzelnen Verbindungen sind, um die Übersichtlichkeit des Registers nicht zu stören, nur ausnahmsweise aufgenommen.

D.

E.

F.

N.

O.

P.

Q.

W.

X.

Z.

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

